I

Einige neue metastabile Telluriodide: Kristallzucht, Kristallstrukturen und Kristallchemie

II

Phasenbeziehungen im ternären System Ge-Te-I

Heinz Jürgen Beister

Diss
Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0048

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. R. Kniep
Korreferent: Prof. Dr. D. Mootz

Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.1987

Inhaltsverzeichnis

I. **Einige neue metastabile Telluriodide: Kristallzucht, Kristallstrukturen und Kristallchemie.**

1.	Einleitung	2
2.	Zur Polymorphie von Tellur(IV)-iodid	4
2.1.	Kristallzucht und morphologische Befunde	4
2.2.	Kristallstrukturen und Strukturbeschreibungen	10
2.2.1.	α-TeI_4	10
2.2.2.	β- und γ-TeI_4	12
2.2.3.	Vergleich der Kristallstrukturen von α-, β-, γ- und δ-TeI_4	16
2.2.4.	ε-TeI_4	22
2.2.5.	Cuban-analoge Moleküle in Chalkogen(IV)-halogeniden	26
2.2.6.	Madelung-Anteil der Gitterenergie von β-, γ-, δ- und ε-TeI_4	27
2.3.	Thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen zu Phasenumwandlungen und Stabilitätsbeziehungen	29
2.4.	Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion	37
3.	$(Te_2)_2(I_2)$: Eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung	39
3.1.	Synthese und Kristallzucht	39
3.2.	Kristallstrukturuntersuchung und Strukturbeschreibung	44
3.3.	Chemische Eigenschaften und Reaktionen	48
3.4.	Physikalische Untersuchungen	53
3.4.1.	Reflexion und optische Absorption	53
3.4.2.	Mößbauerspektroskopie	54
3.5.	Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion	55
4.	Anhang	56
4.1.	Mikroheiztisch	56
4.2.	Zur Röntgenstrukturanalyse	57
4.3.	Rechenprogramme	58
4.4.	Literaturverzeichnis	59

1. Einleitung

Im binären System Te - I existieren zwei thermodynamisch stabile intermediäre Phasen: α-TeI und TeI_4. Abb. 1.1 zeigt das Phasendiagramm Te - TeI_4 [1]. α-TeI ist eine bei 185°C inkongruent schmelzende Verbindung, TeI_4 schmilzt kongruent bei 280°C. Die Tellur(IV)-halogenide bilden in der Regel Molekülstrukturen mit tetrameren Baueinheiten Te_4X_{16} (X=Cl,Br,I) [2], die im Falle des Tellur(IV)-chlorids [3] und des Tellur(IV)-bromids [3,4,5] einen cubanartigen Aufbau zeigen (Abb. 1.2) . Tellur(IV)-iodid [6] besitzt eine eigene tetramere Baueinheit, die sich von dem cubanartigen Molekül durch die Art der Verknüpfung der TeI_6-Oktaeder unterscheidet. Tellur(IV)-fluorid weist ein anderes Bauprinzip auf: Ψ-Oktaeder, in denen eine Position der Koordinationssphäre des Tellurs durch ein freies Elektronenpaar besetzt ist, sind über Ecken zu polymeren Ketten verknüpft [7] (vgl. Abb.1.2). Die Fluorverbindungen werden in der folgenden Diskussion nicht weiter berücksichtigt.Neben der bekannten und strukturanalysierten orthorhombischen Phase des Tellur(IV)-iodids gibt es Hinweise auf weitere Modifikationen dieser Verbindung. In [8] wird unter Angabe der Gittermetrik von einer tetragonalen Phase berichtet.In [9] wird eine weitere, dritte Modifikation des Tellur(IV)-iodids vorgestellt; das Röntgenpulverdiffraktogramm und einige Eigenschaften dieser Phase werden diskutiert. Nach den Vorstellungen der klassischen Valenztheorie sollten neben den Tellurchalkogeniden vom Typ TeX_4 Verbindungen vom Typ TeX_6 und TeX_2 existieren.Tellur(VI)-halogenide TeX_6 (X=Cl,Br,I) sind bisher noch unbekannt. Tellur(II)-halogenide TeX_2 (X=Cl,Br,I)

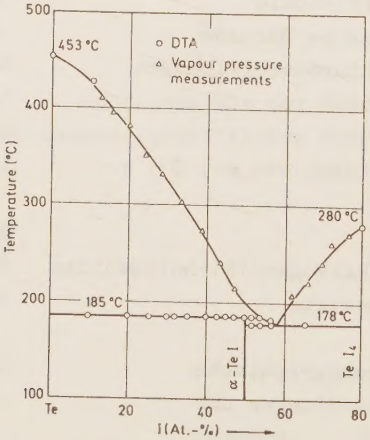


Abb. 1.1: Das Phasendiagramm Te-TeI_4 nach [1]. Die kongruent schmelzende Verbindung TeI_4 und das inkongruent schmelzende α-TeI sind die einzigen thermodynamisch stabilen intermediären Phasen im System Te-I.

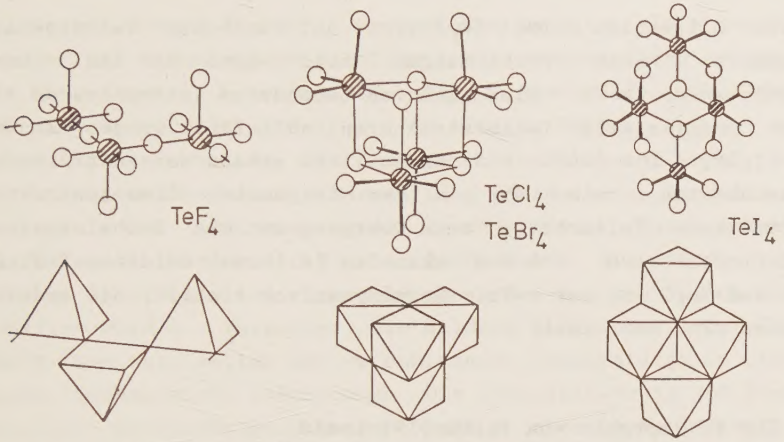


Abb. 1.2: Vergleich der Baueinheiten der Kristallstrukturen der Tellur(IV)-halogenide. Tellur(IV)-fluorid bildet durch Verknüpfung von TeF_5-Einheiten polymere Ketten. Tellur(IV)-chlorid und Tellur(IV)-bromid bilden cubanartige tetramere Moleküle, Tellur(IV)-iodid besitzt ein modifiziertes tetrameres Molekül.

existieren nicht im kondensierten Zustand, sondern als TeX_2-Moleküle ausschließlich in der Gasphase. Neuere Untersuchungen wurden am Tellur(II)-chlorid durchgeführt, dessen Molekülstruktur durch Elektronenbeugung bestimmt wurde [10]. Tellur bildet eine größere Zahl von Subhalogeniden (vgl. Abb.1.3),

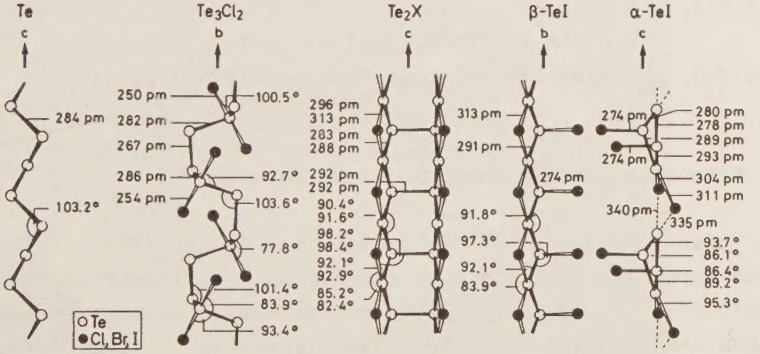


Abb. 1.3: Strukturelle Bauelemente von Tellur und Tellursubhalogeniden nach [11] verdeutlichen das Konzept der 'modifizierten Tellurstrukturen'. Te_3Cl_2 enthält Tellurketten, Te_2X (X=Br,I) enthält aneinander kondensierte Tellursechsringe in Wannenkonformation, β-TeI besitzt planare Tellur-Zickzack-Ketten und α-TeI weist Tellurvierringe auf. Im Te_2X beziehen sich die oberen Angaben (Bindungslängen und Bindungswinkel) auf X=Br, die unteren Angaben beziehen sich auf X=I.

deren allgemeine Formel Te_yX ($y \geq 1$) auf den hohen Tellurgehalt hinweist. Diese Verbindungen sind wegen der in ihnen auftretenden Te-Te - Bindungen von besonderem Interesse, da sie als "modifizierte Tellurstrukturen" aufgefaßt werden können [9,11,12]. Die Abb. 1.3 verdeutlicht anhand der auftretenden Baueinheiten, wie die in der trigonalen Elementstruktur auftretende Tellurkette beim Übergang zu den Subhalogeniden modifiziert wird. Von den bekannten Tellursubiodiden α-TeI, ß-TeI und Te_2I ist nur α-TeI thermodynamisch stabil, die anderen Phasen sind metastabil.

2. Zur Polymorphie von Tellur(IV)-iodid

Nach den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen existieren mindestens fünf verschiedene Modifikationen des Tellur(IV)-iodids. Die für diese Phasen gewählten Bezeichnungen - α,ß,γ,δ,ε-TeI_4 - orientieren sich zunächst an strukturellen Gegebenheiten (Kap.2.4.). Die drei bereits in der Literatur erwähnten Modifikationen erhalten dann folgende Bezeichnungen:

α-TeI_4 : zuerst in [9] beschrieben und dort als TeI_4* bezeichnet. In [13] als ß-TeI_4 bezeichnet.

δ-TeI_4 : bisher meist als 'TeI_4' bezeichnet. Strukturanalyse in [6].In [13] als α-TeI_4 bezeichnet.

ε-TeI_4 : in [8] beschriebene tetragonale Modifikation.

2.1 Kristallzucht und morphologische Befunde

Die bisher bekannten Modifikationen von Tellur(IV)-iodid sind durch Verdampfungskristallisation aus methanolischer Lösung zu erhalten: 1-3 g durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen der Elemente dargestelltes TeI_4 werden in 10 ml 67%iger Iodwasserstoffsäure unter Erwärmen vollständig gelöst, bei 50°C mit 100ml Methanol versetzt, heiß filtriert und bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 8 Tagen auf 20 - 30ml eingedampft. Man erhält auf diese Weise idiomorphe Kristalle

der verschiedenen Phasen in wechselnden Anteilen. In einem Fall wurden fünf verschiedene Modifikationen nebeneinander erhalten. Die Mengenanteile betrugen 45% ε-TeI_4, 34% β-TeI_4, 10% α-TeI_4, 10% γ-TeI_4 und 1% δ-TeI_4. In einigen Fällen wurden auch Kristallisate erhalten, die fast ausschließlich aus α-TeI_4 bzw. aus γ-TeI_4 bestanden. Die Darstellung phasenreiner Produkte aus methanolischen Lösungen wurde durch Vorgabe entsprechender Impfkristalle versucht. Einphasige Produkte, die mit den zugesetzten Impfkristallen phasengleich waren, konnten jedoch nicht erhalten werden. Versuche, die Bildung einer bestimmten Phase durch Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen zu bevorzugen, wurden nicht unternommen .Die Identifizierung der Phasen erfolgte durch Röntgenuntersuchungen an einzelnen Kristallen, die aus dem Kristallisat herausgesucht wurden. Die Kristalle sind schwarz mit stark glänzenden Oberflächen und sind an Luft stabil (nicht hygroskopisch). Die Oberflächen werden jedoch im Laufe einiger Monate matt. α-TeI_4 (Abb.2.1) kristallisiert in

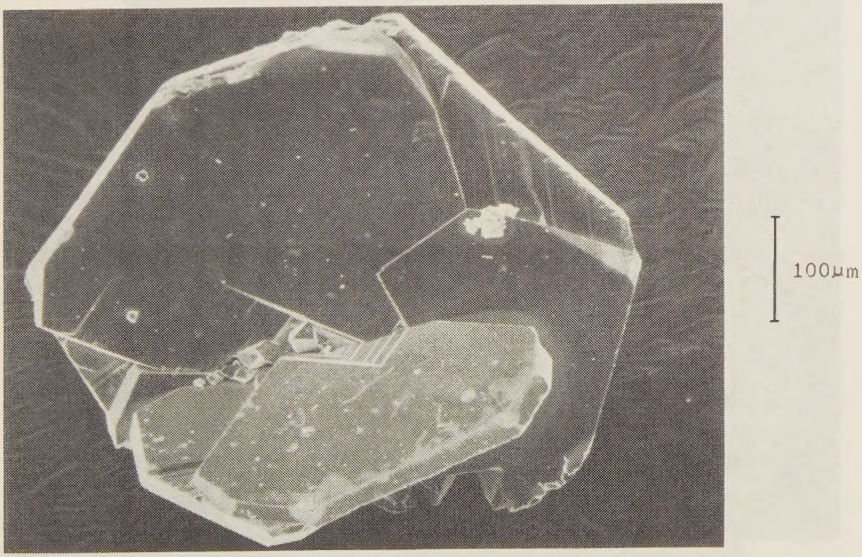


Abb. 2.1: α-TeI_4 ; Kristallaggregat mit Aufwachsungen von β-TeI_4 im Zentrum.

Form flacher, hexagonaler Prismen mit ausgeprägter Schichtenspaltbarkeit senkrecht zur kristallographischen c-Achse. Die Spaltblättchen sind sehr weich und duktil. ß-TeI_4 kristallisiert in Form orthorhombischer Prismen mit Doma . Der Habitus wechselt von isometrisch (Abb.2.2) bis nadelig (Abb. 2.3). Im letzteren Fall sind die Kristalle oft zu Büscheln zusammengewachsen. Die Nadelachse entspricht der kristallographischen a-Achse. Die Spaltbarkeit der Kristalle ist nach (100) wechselnd gut ausgeprägt (Abb. 2.4). γ-TeI_4 kristallisiert monoklin. Als Wachstumsendform werden flächenarme prismatische Kristalle gebildet, die in einer Richtung gestreckt sind (Abb. 2.5). Je nach den Bildungsbedingungen können sich auch lange Nadeln bilden, die in sphärolitischen Büscheln zusammenwachsen . In einigen Fällen tritt tafeliger Habitus auf. γ-TeI_4 ist eine spröde Substanz ohne bevorzugte Spaltbarkeit, wie auch δ- und ε-TeI_4. δ-TeI_4 bildet kompakte flächenreiche Kristalle von orthorhombischer Tracht (Abb.2.6).

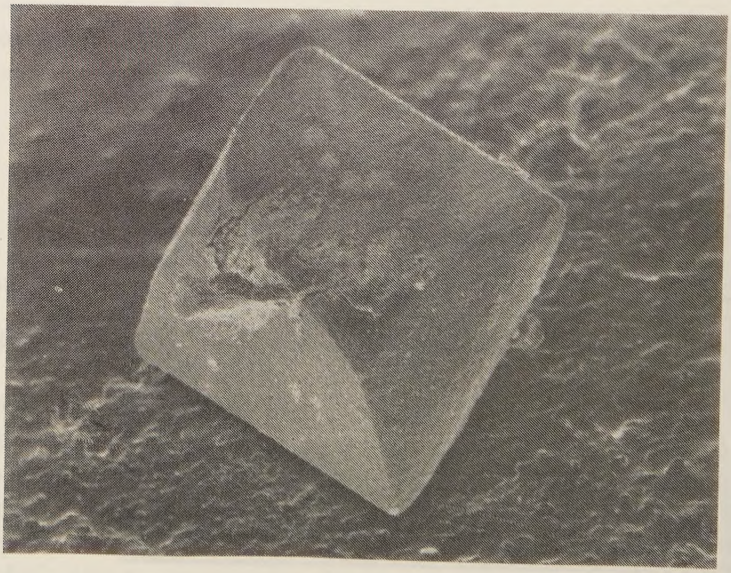


Abb. 2.2: ß-TeI_4 ; Einkristall mit verwitterter Oberfläche.

100µm

Abb. 2.3: β-TeI_4 ; sphärolitisches Aggregat.

25µm

Abb. 2.4: β-TeI_4 ; Spaltbarkeit nach (100).

UNIV. LEOBEN BIBL.

200µm

Abb. 2.5: γ-TeI_4 ; sphärolitisches Kristallaggregat.

100µm

Abb. 2.6: δ-TeI_4 ; isometrischer Einkristall.

ε-TeI_4 kristallisiert in Form tetragonaler Prismen mit aufgesetzten Pyramidenflächen (Abb. 2.7). Die Kristalle weisen nahezu isometrischen Habitus auf. Häufig sind die Kristalle zu Aggregaten verwachsen (Abb.2.8). **Neben der Kristallisation aus methanolischer Lösung führen noch andere Verfahren zu metastabilen Tellur(IV)-iodiden.** Durch **Gasphasentransport** aus Schmelzen der Zusammensetzung $Te_{70}I_{30}$ in evakuierten Glasampullen (Temperaturgefälle: 190°C --> 30°C) kann α-TeI_4 als weiches, blättchenförmiges Sublimat erhalten werden [9,14]. Das **Octahydrat der Hexaiodotellursäure** $H_2TeI_6 \cdot 8H_2O$ zersetzt sich bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus Iodwasserstoff, Wasser und TeI_4 [13]. Morphologisch ließen sich in dem Zersetzungsprodukt α,β,γ- und δ-TeI_4 nachweisen. Durch **Kristallzucht nach dem Bridgmanverfahren** wurde mit einer Absenkgeschwindigkeit von 0.564cm/Std und einer Maximaltemperatur von 300°C ein 4cm langer Einkristall von α-TeI_4 erhalten. Die dabei verwendete Schmelze hatte stöchiometrische Zusammensetzung. Unter derarti-

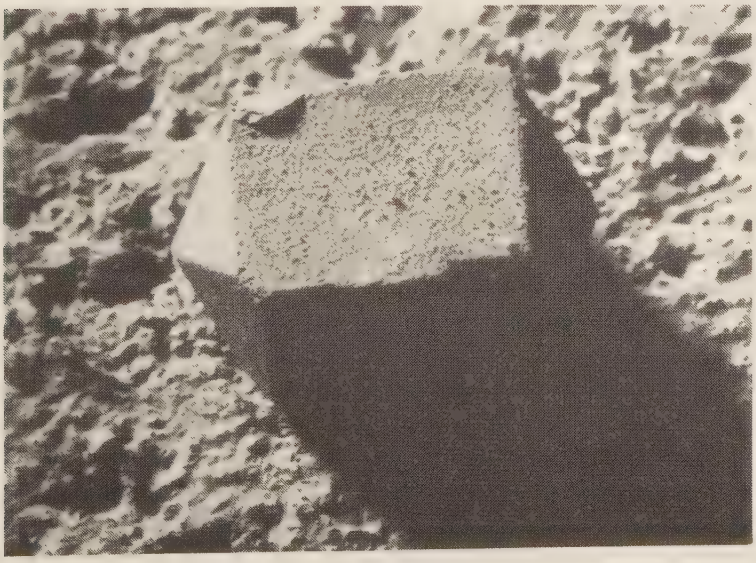


Abb. 2.7: ε-TeI_4 ; tetragonales Prisma mit aufgesetzten Pyramidenflächen.

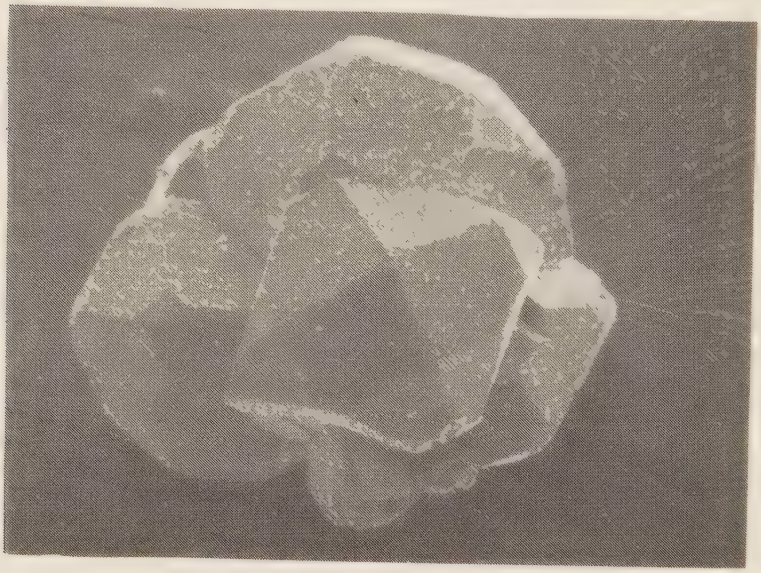


Abb. 2.8: ε-TeI_4 ; Kristallaggregat.

gen Bedingungen wurden z.T. auch mehrphasige Produkte erhalten, die neben α-TeI_4 auch härtere, spröde Anteile aufwiesen. Nach [8] wurde ε-TeI_4 neben δ-TeI_4 durch Kristallisation aus Schmelzen stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten oder durch Reaktion von $TeBr_4$ mit C_2H_5I. Die chemische Zusammensetzung der Kristalle wurde für ß-,γ- und ε-TeI_4 durch Kristallstrukturanalyse abgesichert. Die Zusammensetzung von α-TeI_4 ist durch H-Rohr-Analysen [9,15] gesichert.

2.2. Kristallstrukturen und Strukturbeschreibungen

2.2.1. α-TeI_4

Das durch die Kristallzuchtversuche erhaltene Kristallmaterial war lediglich für photographische Voruntersuchungen geeignet. Oszillations- und Weißenbergaufnahmen führten zu einer orthorhombischen Zelle mit C-Zentrierung (a=4.25Å, b=7.36Å und c=6.75Å) und $b \approx a \cdot \sqrt{3}$; als konventionelle Aufstellung wurde daher

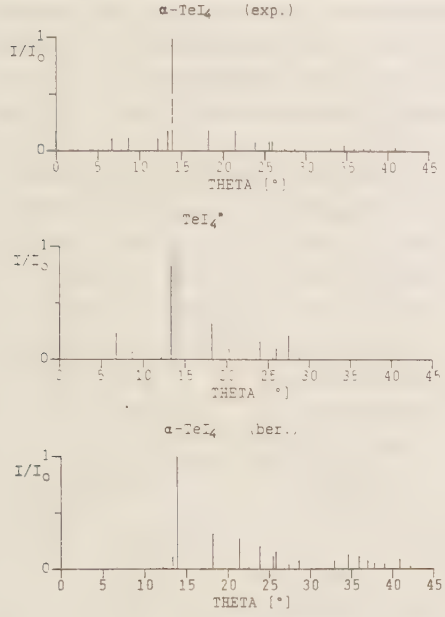


Abb. 2.9: Röntgenpulverdiagramme von α-TeI_4 , TeI_4* [9,14] und das nach den Angaben aus Tab. 2.1 berechnete theoretische Röntgenpulverdiagramm. Strahlung: $Cu_{K\alpha}$.

eine trigonale primitive Zelle mit den Gitterparametern a=4.25Å und c=6.75Å verwendet.(Die Symmetrie der Weißenbergaufnahme deutet auf die Lauegruppe $\bar{3}$m. Wegen der schlechten Qualität des Kristalls ist aber die Lauegruppe 6/mmm nicht völlig auszuschließen).Das Röntgenpulverdiagramm (Guinier-Technik) deutete auf Isotypie von α-TeI_4 und 2H-CdI_2 [16] und zeigt Übereinstimmung mit dem für TeI_4* angegebenen Röntgenpulverdiagramm [9,14] (siehe Abb. 2.9). Mit 18 dem Röntgenpulverdiagramm von α-TeI_4 entnommenen Reflexen (Indizierung entsprechend 2H-CdI_2) wurde eine Ausgleichsrechnung zur Feinbestimmung der Gitterkonstanten durchgeführt. Tab. 2.1 enthält die kristallographischen Daten. Den Atomkoordinaten liegt die Annanhme der Isotypie mit 2H-CdI_2 [16] zugrunde, der isotrope Temperaturkoeffizient wurde geschätzt.Im Gegensatz zur 2H-CdI_2-Struktur sind im α-TeI_4 die Metallpositionen nur halb besetzt. Telluratome und Leerstellen sind im Verhältnis 1:1 statistisch verteilt, so daß sich die Summenformel $Te_{0.5}\square_{0.5}I_2$ oder kurz $Te_{0.5}I_2$ ergibt. (Für die Lauegruppe 6/mmm ist die Substanz isotyp zum NiAs zu beschreiben. Auf den Ni-Lagen befindet sich dann Te in $^1/_4$-Besetzung mit statistischer Verteilung. Die As-Lagen sind durch I besetzt). Die Strukturbeschreibung geht von einem idealisierten Modell aus,in dem die Telluratome die Zentren der Oktaeder besetzen. Es ist jedoch anzunehmen,daß die Telluratome nicht ideal oktaedrisch, sondern verzerrt oktaedrisch von Iod koordiniert sind.Es ist möglich,daß die kleine

trigonale Elementarzelle durch statistische Verteilung tetramerer Baueinheiten in jeder zweiten Oktaederschicht verursacht wird. Überstrukturreflexe wurden auf den Weißenbergaufnahmen jedoch nicht beobachtet. Zur **Überprüfung der chemischen Zusammensetzung** wurden H-Rohr-Analysen [15] durchgeführt. Aus sechs Analysen (Lösungskristallisat , sublimiertes und aus der Schmelze gezüchtetes Material) ergab sich ein mittleres Te:I-Verhältnis von 1:3.94(5). Eine größere Phasenbreite war nicht festzustellen.

Tab. 2.1: Kristallographische Angaben zu α-TeI_4.

Formel:	TeI_4 ($Te_{0.5}I_2$)
Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	$P\bar{3}m1$
Gitterparameter:	a = 4.228(2)Å, c = 6.684(6)Å
Volumen:	V = 103.5Å^3
Zahl der Formeleinheiten:	Z = 0.5 (1)
Dichte:	d_x = 5.10 mg/mm^3

Atomkoordinaten und isotroper Temperaturkoeffizient:

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzungsfaktor SOF	U_{eq}
Te	1a	0	0	0	0.5	0.025
I	2d	1/3	2/3	1/4	0.5	0.025

2.2.2. ß- und γ-TeI_4

Die Einkristalluntersuchungen an ß-TeI_4 wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer ($P2_1$, Syntex) durchgeführt. Aus den Achsenaufnahmen ergab sich die orthorhombische Lauegruppe mmm . Das Auslöschungsgesetz "0kl nur vorhanden für k+l=2n" führt auf die Raumgruppenauswahl $Pnm2_1$, $Pn2_1m$ und Pnmm. Die Lösung der Struktur erfolgte durch 'trial & error' - Methoden. Da die Zellparameter b und c von ß-TeI_4 die gleiche Größenordnung wie in δ-TeI_4 [6] aufwiesen, wurde angenommen, daß auch in ß-TeI_4 tetramere Moleküle Te_4I_{16} vorlagen. Der 'trial & error'-Ansatz führte schließlich in $Pn2_1m$ zum Erfolg. Als Startparameter zur Verfeinerung wurden die Koordinaten der Tellur- und Iodatome von δ-TeI_4 [6] genommen und so in der Elementarzelle angeord-

net, daß die Spiegelsymmetrie des Tetrameren erhalten blieb. Das so erhaltene Modell wurde bis zu R=0.081 konvergent verfeinert. Kristallographische Daten von ß-TeI_4 und Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur enthält Tab. 2.2.

Tab. 2.2: Kristallographische Daten von ß-TeI_4 sowie Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	$Pn2_1m$
Gitterparameter:	a=6.888(2)Å, b=14.539(3)Å, c=16.753(4)Å
Zellvolumen:	V=1677 $Å^3$
Formeleinheiten:	Z=8
Dichte:	d_x = 5.03mg/mm^3
$\mu(Mo_{K\alpha})$	180.3cm^{-1}
$2\Theta_{max}$	65°
Reflexe (beob./ges.)	1079/3232
Bewichtung c	0.0006
R/R'	0.081/0.209
R_w/R_w'	0.075/0.097

Atomkoordinaten und thermische Parameter von ß-TeI_4:

Atom	Punkt-lage	x	y	z	Besetzungs-faktor SOF	U_{eq}
Te(1)	2a	0.2764(13)	0.3952(10)	0.0	0.5	0.040(3)
Te(2)	4b	0.2525(13)	0.6641(10)	0.1431(2)	1.0	0.037(1)
Te(3)	2a	0.2522(11)	0.9329(9)	0.0	0.5	0.025(2)
I(1)	2a	0.5186(10)	0.5779(8)	0.0	0.5	0.023(2)
I(2)	4b	0.0208(11)	0.7446(8)	0.2548(4)	1.0	0.050(2)
I(3)	4b	-0.0052(7)	0.5	0.1327(5)	1.0	0.039(2)
I(4)	4b	0.4909(12)	0.3281(10)	0.1204(5)	1.0	0.053(3)
I(5)	4b	0.0234(12)	1.0038(10)	0.1260(4)	1.0	0.053(3)
I(6)	2a	-0.0064(15)	0.7489(10)	0.0	0.5	0.050(4)
I(7)	2a	0.0091(15)	0.2511(10)	0.0	0.5	0.054(4)
I(8)	4b	0.5063(11)	0.8266(4)	0.1352(4)	1.0	0.052(3)
I(9)	4b	0.4931(10)	0.5791(8)	0.2543(6)	1.0	0.054(3)
I(10)	2a	0.5188(14)	1.0744(11)	0.0	0.5	0.054(4)

(Fortsetzung von Tab. 2.2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U12
Te(1)	0.045(5)	0.045(6)	0.030(5)	0.0	0.0	0.007(4)
Te(2)	0.061(3)	0.026(2)	0.024(1)	0.004(4)	0.021(3)	-0.002(2)
Te(3)	0.036(4)	0.012(3)	0.026(4)	0.0	0.0	-0.015(4)
I(1)	0.027(4)	0.033(5)	0.010(3)	0.0	0.0	0.013(3)
I(2)	0.082(5)	0.045(5)	0.023(3)	-0.004(3)	0.025(3)	0.000(4)
I(3)	0.025(3)	0.045(4)	0.047(3)	0.008(3)	-0.002(3)	0.018(3)
I(4)	0.080(6)	0.039(4)	0.041(4)	-0.001(3)	-0.019(4)	0.004(4)
I(5)	0.067(5)	0.058(5)	0.034(3)	-0.020(3)	0.007(3)	0.020(4)
I(6)	0.062(8)	0.032(6)	0.057(5)	0.0	0.0	-0.025(5)
I(7)	0.077(8)	0.035(6)	0.051(6)	0.0	0.0	-0.029(5)
I(8)	0.096(6)	0.028(3)	0.032(3)	-0.002(3)	-0.022(3)	0.009(4)
I(9)	0.062(5)	0.040(4)	0.058(5)	-0.007(4)	-0.009(3)	-0.010(4)
I(10)	0.059(6)	0.059(8)	0.044(6)	0.0	0.0	0.001(5)

Die relativ hohen Standardabweichungen der Atomkoordinaten und die trotz einer empirischen Absorptionskorrektur deutliche Anisotropie und Unterschiedlichkeit der thermischen Parameter könnte auf ein 'order-disorder'-Problem hinweisen. Darauf deuten auch sehr schwache diffuse Intensitäten, die auf langbelichteten Achsenaufnahmen zwischen der Reflexschichtung zu finden waren. Die Einkristalluntersuchungen an γ-TeI_4 wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ der Firma Syntex durchgeführt. Anhand der Achsenaufnahmen wurde die Lauegruppe 2/m bestimmt. Die Auslöschungsgesetze

0k0 nur vorhanden für k=2n

h0l nur vorhanden für l=2n

führen zur Raumgruppe $P2_1/c$. Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden gelöst. Dabei wurde zunächst ein aus 16 Atomen bestehendes Partialmodell erhalten. Mit dieser als Iodmatrix erkannten Partialstruktur wurden dann die noch fehlenden 4 Telluratome durch Fouriersynthese gefunden. Das so erhaltene Modell wurde bis zu R=0.073 konvergent verfeinert. Tab. 2.3 enthält weitere Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur, sowie die kristallographischen Angaben zu γ-TeI_4.

Tab. 2.3: Kristallographische Daten von γ-TeI_4 sowie Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$
Gitterparameter:	a=11.199(4)Å, b=13.599(4)Å, c=22.158(6)Å
	ß=98.10(3)°
Zellvolumen:	$V=3341Å^3$
Formeleinheiten:	Z=16
Dichte:	$d_x=5.05$ mg/mm³
$\mu(Mo_{K\alpha})$	181.0 cm^{-1}
$2\Theta_{max}$	50°
Reflexe (beob./ges.)	3709/5824
Bewichtung c :	0.001
R/R' :	0.073/0.113
R_w/R_w' :	0.104/0.110

Atomkoordinaten und thermische Parameter von γ-TeI_4:

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzungsfaktor SOF	U_{eq}
I(1)	4e	0.3597(2)	0.7380(2)	0.3672(1)	1.0	0.0404(9)
I(2)	4e	-0.0168(2)	0.7341(1)	0.3020(1)	1.0	0.0248(7)
I(3)	4e	-0.2727(2)	0.7471(2)	0.4263(2)	1.0	0.0409(9)
I(4)	4e	0.2334(2)	0.7376(2)	0.1747(1)	1.0	0.0372(7)
I(5)	4e	-0.3990(2)	0.7412(2)	0.2445(1)	1.0	0.0312(7)
I(6)	4e	0.1186(2)	0.7394(2)	0.4883(1)	1.0	0.0415(9)
I(7)	4e	-0.1312(2)	0.7340(2)	0.1119(1)	1.0	0.0322(8)
I(8)	4e	-0.5114(2)	0.7393(2)	0.0557(1)	1.0	0.0394(9)
I(9)	4e	0.0769(2)	0.9826(2)	0.0897(1)	1.0	0.0394(9)
I(10)	4e	-0.0650(2)	0.9919(2)	0.4094(1)	1.0	0.0359(8)
I(11)	4e	0.3200(2)	0.9872(2)	0.4656(1)	1.0	0.0456(9)
I(12)	4e	-0.3092(2)	0.9796(2)	0.0267(1)	1.0	0.0397(9)
I(13)	4e	-0.5457(2)	0.9968(2)	0.1511(1)	1.0	0.0401(9)
I(14)	4e	-0.4222(2)	1.0007(2)	0.3445(1)	1.0	0.0397(9)
I(15)	4e	0.2012(2)	0.9910(2)	0.2723(1)	1.0	0.0330(7)
I(16)	4e	-0.1781(2)	0.9991(1)	0.2161(1)	1.0	0.0252(7)
Te(1)	4e	0.0474(2)	0.8631(1)	0.1886(1)	1.0	0.0221(6)
Te(2)	4e	0.1761(2)	0.8537(1)	0.3948(1)	1.0	0.0247(7)

(Fortsetzung von Tab. 2.3)

Te(3)	4e	-0.2371(2)	0.8713(1)	0.3323(1)	1.0	0.0224(6)
Te(4)	4e	-0.3641(2)	0.8723(2)	0.1256(1)	1.0	0.0244(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	0.033(1)	0.047(1)	0.042(2)	-0.009(1)	0.008(1)	0.008(1)
I(2)	0.025(1)	0.028(1)	0.022(1)	0.002(1)	0.005(1)	-0.001(9)
I(3)	0.041(1)	0.054(2)	0.029(2)	-0.016(1)	0.008(1)	0.003(1)
I(4)	0.030(1)	0.044(1)	0.038(2)	-0.004(1)	0.008(1)	0.011(1)
I(5)	0.033(1)	0.035(1)	0.025(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.008(1)
I(6)	0.041(1)	0.057(2)	0.029(2)	-0.008(1)	0.010(1)	0.001(1)
I(7)	0.027(1)	0.034(1)	0.034(2)	0.010(1)	-0.001(1)	-0.004(1)
I(8)	0.033(1)	0.049(1)	0.035(2)	-0.014(1)	0.001(1)	-0.013(1)
I(9)	0.048(2)	0.043(1)	0.029(2)	0.011(1)	0.011(1)	-0.002(1)
I(10)	0.026(1)	0.040(1)	0.040(2)	0.015(1)	-0.002(1)	0.002(1)
I(11)	0.042(2)	0.049(1)	0.044(2)	-0.017(1)	-0.002(1)	-0.012(1)
I(12)	0.048(2)	0.045(1)	0.028(2)	-0.011(1)	0.012(1)	-0.002(1)
I(13)	0.033(1)	0.049(1)	0.040(1)	0.000(1)	0.012(1)	0.015(1)
I(14)	0.028(1)	0.044(1)	0.050(2)	0.004(1)	0.011(1)	-0.012(1)
I(15)	0.038(1)	0.035(1)	0.025(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.012(1)
I(16)	0.025(1)	0.025(1)	0.027(1)	-0.004(1)	0.006(1)	0.000(1)
Te(1)	0.023(1)	0.029(1)	0.015(1)	-0.001(1)	0.003(1)	0.001(1)
Te(2)	0.022(1)	0.032(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.002(1)	-0.001(1)
Te(3)	0.019(1)	0.029(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.005(1)	-0.001(1)
Te(4)	0.025(1)	0.032(1)	0.016(1)	0.004(1)	0.002(1)	0.003(1)

2.2.3. Vergleich der Kristallstrukturen von α-, ß-, γ- und δ-TeI_4

Bauelemente der Kristallstrukturen von ß- und γ-TeI_4 sind tetramere Moleküle Te_4I_{16}, wie man sie auch in δ-TeI_4 kennt [6]. Die Eigensymmetrie des tetrameren Moleküls in ß-TeI_4 ist m (wie in δ-TeI_4 [6]) (Abb. 2.10), die Eigensymmetrie des tetrameren Moleküls in γ-TeI_4 ist dagegen nur 1 (Abb. 2.10). In der nachfolgenden Diskussion werden auch die Bindungsverhältnisse in δ-TeI_4 berücksichtigt. Dabei werden jeweils die kleinsten

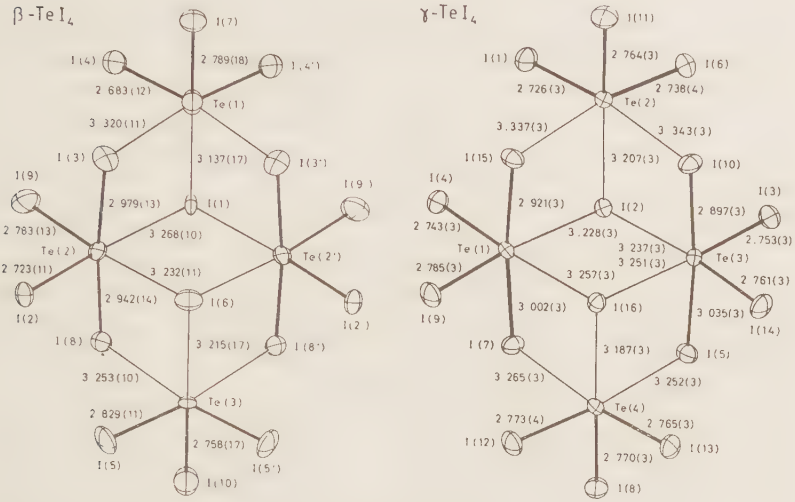


Abb. 2.10: Tetramere Moleküle von ß- und γ-TeI_4 (Bindungslängen in Å).

und größten vergleichbaren Bindungsabstände aufgeführt und diskutiert. Die tetrameren Moleküle enthalten Telluratome, die auf zwei unterschiedliche Arten verzerrt oktaedrisch von Iodatomen umgeben sind. In erster Koordinationssphäre lassen sich Ψ-trigonal-bipyramidale TeI_4-Einheiten und Ψ-tetraedrische TeI_3^+-Einheiten unterscheiden. Die in erster Sphäre Ψ-trigonal-bipyramidal koordinierten Telluratome binden mit 2.723 - 2.785Å zu den äquatorialen Iodatomen und mit 2.897 - 3.035 Å zu den axialen Iodatomen. Zwei weitere Kontakte im Abstand von 3.228 - 3.268 Å zu den zentralen Iodatomen der Moleküle vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordination. Die terminalen Iodatome der Ψ-tetraedrischen TeI_3^+-Bauelemente sind mit 2.683-2.829Å an Tellur gebunden; die oktaedrische Koordination wird durch ein I^- im Abstand von 3.137 - 3.215Å und zwei in Ψ-trigonalen Bipyramiden axial positionierten Iodatomen im Abstand von 3.231 - 3.343Å vervollständigt. Mit Ausnahme des letztgenannten (kürzeren) Bindungsabstandes von 3.231Å treten die jeweils aufgeführten unteren und oberen Grenzwerte der Bindungslängen nur in den Strukturen der ß- und γ-Modifikation auf. Die Bindungs-

verhältnisse in den tetrameren Molekülen von ß-, γ- und δ-TeI_4 führen zu einer ionischen Grenzformel $(TeI_4)_2(TeI_3^+I^-)_2$. Tab. 2.4 enthält die unteren und oberen Grenzwerte der Bindungslängen

Tab. 2.4: Untere und obere Grenzwerte für intramolekulare Abstände in ß-, γ- und δ-TeI_4 [6]. Alle Angaben in Å.

Bindung	ß-TeI_4	γ-TeI_4	δ-TeI_4
1. Ψ-trigonal-bipyramidal koordiniertes Te:			
Te - $I_{äquatorial}$	2.723-2.783	2.743-2.785	2.766-2.770
Te - I_{axial}	2.942-2.979	2.897-3.035	2.933-2.989
Te...I^-	3.232-3.268	3.228-3.257	3.241-3.247
2. Ψ-tetraedrisch koordiniertes Te:			
Te - $I_{terminal}$	2.683-2.829	2.726-2.773	2.753-2.789
Te...I_{axial}	3.253-3.320	3.252-3.343	3.231-3.279
Te...I^-	3.137-3.215	3.187-3.207	3.200-3.214

für die unterschiedlichen Tellur-Iod-Bindungen in ß-, γ- und δ-TeI_4 [6]. Als weiteres Maß für die Verzerrung der TeI_6-Oktaeder sind in Tab. 2.5 und Tab. 2.6 die Winkel für die intramolekula-

Tab. 2.5: Bindungswinkel am Tellur in den tetrameren Molekülen von ß-TeI_4 . Standardabweichungen 0.4°.

Te(1)	I(4)	I(7)	I(1)	I(3)	$I(4^a)$
I(7)	95.2				
I(1)	90.9	170.8			
I(3)	89.2	87.7	85.5		
$I(4^a)$	97.4	95.2	90.9	172.5	
$I(3^a)$	172.5	87.7	85.5	84.0	89.2

Te(2)	I(2)	I(8)	I(1)	I(3)	I(6)
I(8)	91.9				
I(1)	176.0	86.7			
I(3)	92.0	174.1	89.1		
I(6)	91.3	89.3	84.9	86.2	
I(9)	94.6	91.9	89.2	92.2	174.0

Te(3)	I(8)	I(5)	I(6)	I(10)	$I(8^a)$
I(5)	87.3				
I(6)	84.4	89.7			
I(10)	89.8	95.7	171.9		
$I(8^a)$	88.3	172.9	84.4	89.8	
$I(5^a)$	172.9	96.5	89.7	95.7	87.3

Symmetriecode:
a) x,y,-z

Tab. 2.6: Bindungswinkel am Tellur in den tetrameren Molekülen von γ-TeI_4. Standardabweichungen 0.1°.

Te(1)	I(2)	I(4)	I(7)	I(9)	I(15)
I(4)	90.3				
I(7)	85.4	91.6			
I(9)	173.6	95.7	92.3		
I(15)	90.3	93.0	173.6	91.6	
I(16)	84.2	174.5	88.0	89.8	86.9

Te(2)	I(1)	I(2)	I(15)	I(6)	I(11)
I(2)	91.4				
I(15)	89.3	83.6			
I(6)	96.2	89.3	171.2		
I(11)	96.2	169.4	89.2	97.1	
I(10)	172.4	82.3	85.8	88.1	89.4

Te(3)	I(2)	I(3)	I(5)	I(10)	I(14)
I(3)	89.9				
I(5)	86.3	89.4			
I(10)	89.2	93.2	174.7		
I(14)	172.7	97.3	92.6	91.6	
I(16)	84.1	173.9	88.5	88.4	88.6

Te(4)	I(7)	I(5)	I(12)	I(16)	I(13)
I(5)	87.0				
I(12)	87.8	174.1			
I(16)	84.8	85.9	90.8		
I(13)	172.8	89.7	95.2	88.5	
I(8)	89.5	88.0	94.8	171.9	96.7

ren Bindungen in ß-TeI_4 und γ-TeI_4 angegeben. Die Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln (90° bzw. 180°) im regulären Oktaeder sind sowohl für ß- und γ-TeI_4, als auch für δ-TeI_4 [6] in einer vergleichbaren Größenordnung. Tab. 2.7 enthält für ß-, γ- und δ-TeI_4 die gemittelten Bindungslängen innerhalb der TeI_6-Oktaeder. Für in erster Sphäre Ψ-trigonal-bipyramidal koordiniertes Te sind die mittleren Bindungslängen etwa gleich groß; bei in erster Sphäre Ψ-tetraedrisch koordiniertem Te treten stärkere Schwankungen auf. In ß-TeI_4 unterscheiden sich die mittleren Te-I-Bindungslängen für Ψ-tetraedrisch koordiniertes Te um 0.034Å, in γ-TeI_4 um 0.017Å und in δ-TeI_4 nur noch

Tab. 2.7: Mittlere Te-I Bindungslängen an verzerrt oktaedrisch koordiniertem Te in ß-,γ- und δ-TeI_4 [6].

Phase	Ψ-trigonal-bipyramidal koordiniertes Te		Ψ-tetraedrisch koordiniertes Te		Mittelwert
ß-TeI_4	2.988 Å	(2x)	3.023 Å	2.989 Å	2.997 Å
γ-TeI_4	2.989 Å	2.989 Å	3.019 Å	3.002 Å	3.000 Å
δ-TeI_4	2.991 Å	(2x)	3.006 Å	3.003 Å	2.998 Å

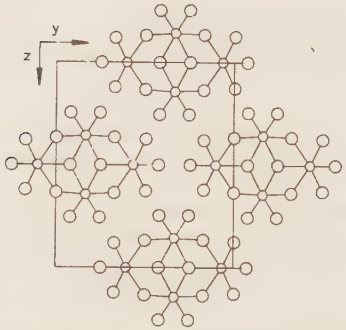


Abb. 2.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β-TeI_4; Blick entlang [100].

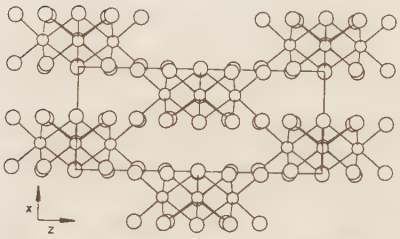


Abb. 2.12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β-TeI_4; Blick entlang [010].

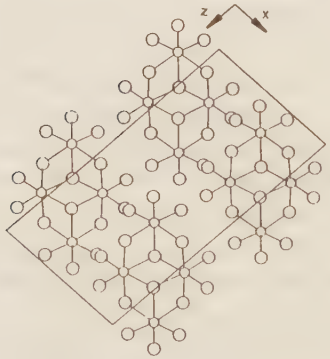


Abb. 2.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von γ-TeI_4; Blick entlang [0$\bar{1}$0].

um 0.003 Å. Die mittleren Te-I-Bindungslängen sind für ψ-tetraedrisch koordiniertes Te etwas größer als für ψ-trigonal-bipyramidal koordiniertes Te. Der über alle TeI_6-Oktaeder genommene Mittelwert der Te-I-Bindungslängen ist für β-, γ- und δ-TeI_4 fast gleich groß. Die tetrameren Moleküle in der Kristallstruktur von β-TeI_4 sind so angeordnet, daß die Iodatome eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden; die Schichtenabfolge in [100] entspricht ABAB (Abb.2.11 und Abb.2.12). Die 2_1-Schraubenachse parallel [010] bedingt in aufeinanderfolgenden Oktaederschichten alternierende Besetzung mit Telluratomen. Auch in γ-TeI_4 sind die tetrameren Moleküle so angeordnet, daß die Iodatome für sich eine etwa hexagonal dichteste Kugelpackung ausbilden (Abb.2.13), die Schichtung in [010] entspricht näherungsweise der doppelt hexagonalen Abfolge ABAC (Abb. 2.14). Zu jeder Schicht läßt sich aus der Lage der zugehörigen Iodatome eine Ausgleichsebene berechnen. Der mittlere Abstand der Iodatome senkrecht zu dieser Ausgleichsebene ist ein Maß für die "Rauhigkeit" der dichtest gepackten Iodschichten. Die so er-

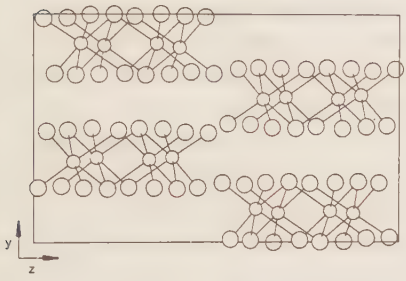


Abb. 2.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von γ-TeI_4; Blick entlang [100].

haltenen mittleren Abstände der Iodpositionen von den zugehörigen Ausgleichsebenen sind für γ-TeI_4 mit 0.1512Å bzw. 0.1234Å und δ-TeI_4 mit 0.1539Å bzw. 0.1388Å größer als für ß-TeI_4 mit 0.0984Å bzw. 0.0708Å. Die Iodschichtung in ß-TeI_4 ist also weniger "rauh" als in γ- und δ-TeI_4. Die Iodatome sind in α-,ß-,γ- und δ-TeI_4 so angeordnet, daß sie (etwa) dichteste Kugelpackungen bilden, in α- und ß-TeI_4 mit hexagonaler Schichtabfolge AB, in γ- und δ-TeI_4 mit (näherungsweise) doppelt hexagonaler Schichtabfolge ABAC . In α-TeI_4 sind die Telluratome - dem 2H-CdI_2 entsprechend - auf jede zweite Iod-Doppelschicht verteilt und besetzen dort in statistischer Verteilung die Hälfte der Oktaederlücken, insgesamt ergibt sich eine Schichtabfolge AcB.AcB.AcB. mit A,B als Iodschichtung und c als Tellurlage; der Punkt (.) charakterisiert die tellurfreie Zwischenschicht. ß-, γ- und δ-TeI_4 enthalten Telluratome in jeder Iod-Doppelschicht. Dabei werden in geordneter Weise $^1/_4$ aller Oktaederlücken besetzt. In ß-TeI_4 ergibt sich insgesamt eine Abfolge Ac_1Bc_2, in γ- und δ-TeI_4 hingegen $Ac_1Bc_2Ab_1Cb_2$. Die zwischen α-, ß-, γ- und δ-TeI_4 bestehende enge Verwandtschaft spiegelt sich in den geometrischen Beziehungen zwischen den Gittermetriken der verschiedenen Phasen wieder. In Stapelrichtung der Iodschichten besitzen α- und ß-TeI_4 etwa gleich große Gitterparameter: $c_{(\alpha\text{-}TeI_4)} \approx a_{(\beta\text{-}TeI_4)}$; ebenso sind die Gitterparameter in Stapelrichtung der Iodschichten von γ- und δ-TeI_4 etwa gleich groß, insgesamt jedoch ungefähr doppelt so groß wie bei α- / ß-TeI_4: $2 \cdot c_{(\alpha\text{-}TeI_4)} \approx b_{(\gamma\text{-}TeI_4)} \approx a_{(\delta\text{-}TeI_4)}$. Abb.2.15 zeigt einen Vergleich der Gittermetriken von α-,ß-,γ- und δ-TeI_4 mit Blickrichtung entlang der Normalen auf die etwa dichtest gepackten Iodschichten. Abgebildet sind die Gitterpunkte in der Ebene (001) des trigonalen α-TeI_4,die Projektionen der Elementarzellen von ß-und δ-TeI_4 auf die

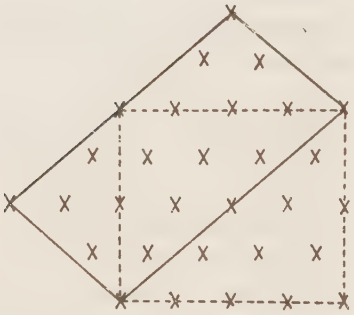


Abb. 2.15: Strukturbeziehungen von α-,β-,γ- und δ-TeI_4.Blickrichtung entlang der Normalen auf die etwa dichtest gepackten Iodschichten.
X Gitterpunkte in der (001)-Ebene von α-TeI_4
--- Gittermetrik in den (100)-Ebenen von β/δ-TeI_4
— Gittermetrik in der (010)-Ebene von γ-TeI_4

(100)-Ebene und die Projektion der Elementarzelle von γ-TeI_4 auf die (010)-Ebene. Die dargestellten Beziehungen gelten aber nur näherungsweise. Die c-Achse von α-TeI_4 (Stapelrichtung der dichtest gepackten Iodschichten) ist mit 6.684A gegenüber den anderen Modifikationen (bezogen auf 2 Schichten) kleiner. Die damit verbundene Kompression des Volumens führt gegenüber den anderen Modifikationen zu der deutlich höheren Dichte von 5.10 mg/mm^{-3}. Das bei hexagonaler Stapelung starrer Kugeln gegebene Verhältnis c/a ist für α-TeI_4 ist mit 1.581 kleiner als bei den anderen Modifikationen (β:1.654,δ:1.642 und γ:1.616 (umgerechnet auf eine hexagonale Zelle)) und kleiner als der ideale Wert von 1.663. Obwohl die Kristallstrukturen der Tellur(IV)-iodide unter Berücksichtigung von Packungsaspekten miteinander verwandt sind, wird auf eine gruppentheoretische Untersuchung verzichtet, da die Strukturen nicht durch kleine Verschiebungen der Atome ineinander überführbar sind [17]. Abb.2.16 zeigt berechnete und experimentelle Röntgenpulverdiagramme von β- und γ-TeI_4, sowie das berechnete Röntgenpulverdiagramm von δ-TeI_4 [6] im Vergleich.

2.2.4. ε-TeI_4

Kristallographische Untersuchungen an ε-TeI_4 wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer ($P2_1$, Syntex) durchgeführt. Achsenaufnahmen führten zur Lauegruppe 4/mmm. Mit den Auslöschungsgesetzen

hkl vorhanden für h+k+l=2n

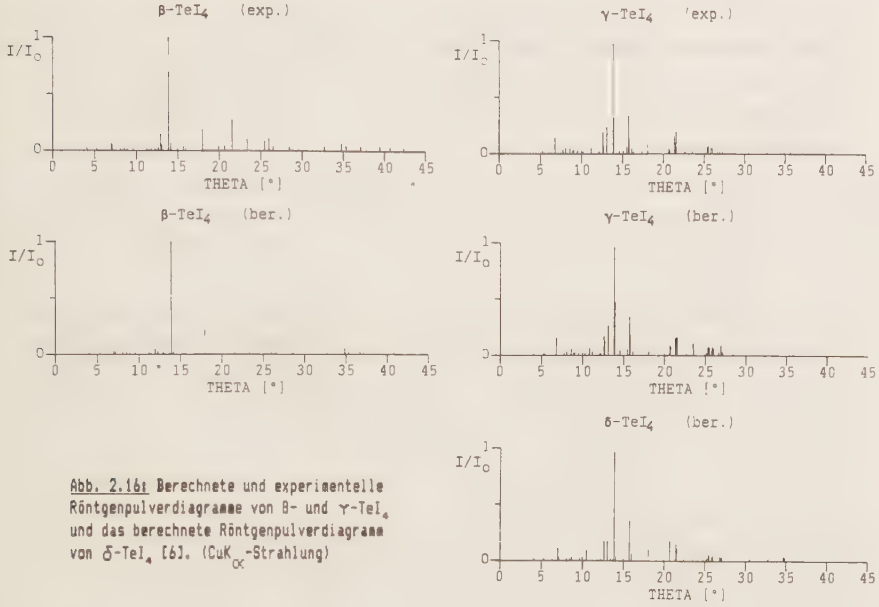


Abb. 2.16: Berechnete und experimentelle Röntgenpulverdiagramme von β- und γ-TeI_4 und das berechnete Röntgenpulverdiagramm von δ-TeI_4 [6]. (CuK_α-Strahlung)

hk0 vorhanden für h,k=2n
0kl vorhanden für k+l=2n
hhl vorhanden für 2h+l=4n; l=2n

wurde eindeutig die Raumgruppe $I4_1/amd$ ermittelt. Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden (SHELXTL, SOLV) gelöst. Das so erhaltene Modell konvergierte bei R=0.075. Tab.2.8 enthält An-

Tab. 2.8: Kristallographische Daten von ε-TeI_4 sowie Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

Kristallsystem:	tetragonal
Raumgruppe:	$I4_1/amd$
Gitterparameter:	a=16.875(6)Å, c=11.829(5)Å
Zellvolumen:	$V=3368Å^3$
Formeleinheiten:	Z=16
Dichte:	$d_x=5.01mg/mm^3$
$\mu(Mo_{K\alpha})$	$179.6cm^{-1}$

(Fortsetzung von Tab. 2.8)

$2\Theta_{max}$	60°
Reflexe (beob./ges.)	711/1315
Bewichtung c	0.0
R/R'	0.075/0.143
R_w/R_w'	0.040/0.047

Atomkoordinaten und thermische Parameter von ε-TeI_4:

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzungsfaktor SOF	Ueq
I(1)	16h	0.1310(1)	0.75	-0.2455(2)	0.5	0.0255(7)
I(2)	32i	0.2522(1)	0.3730(1)	-0.0130(2)	1.0	0.0382(6)
I(3)	16g	0.0	0.3734(1)	-0.0027(2)	0.5	0.0376(8)
Te	16h	0.1391(1)	0.75	-0.5210(1)	0.5	0.0204(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	0.026(1)	0.029(1)	0.022(1)	0.0	-0.003(1)	0.0
I(2)	0.032(1)	0.037(1)	0.046(1)	-0.003(1)	-0.001(1)	0.012(1)
I(3)	0.051(2)	0.043(2)	0.019(1)	0.001(1)	0.0	0.0
Te	0.020(1)	0.024(1)	0.018(1)	0.0	0.002(1)	0.0

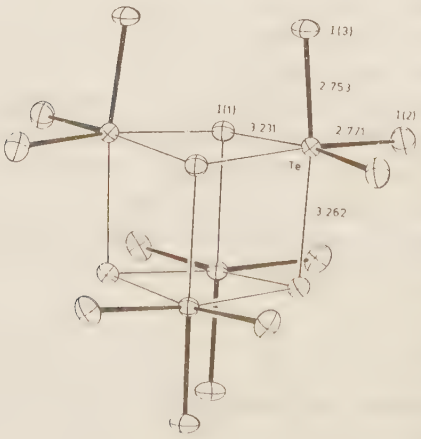


Abb. 2.17: Cuban - analoges tetrameres Molekül Te_4I_{16} in ε-TeI_4. Bindungslängen in A.

gaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur, sowie die kristallographischen Daten. Bauelement der Kristallstruktur von ε-TeI_4 ist ein tetrameres Molekül Te_4I_{16} vom Cubantyp (Abb.2.17). Tellur ist verzerrt oktaedrisch (in erster Sphäre Ψ-tetraedrisch) von Iodatomen koordiniert. Das Tetramere läßt sich durch die ionische Grenzformel $(TeI_3^+I^-)_4$ beschreiben. Drei kurze Bindungsabstände von 2.753A und 2.771A (2x) liegen in einem für terminales Iod am Tellur üblichen Bereich (Tab. 2.4).

Die Abstände zu den verbrückenden Iodatomen liegen mit 3.231Å (2x) und 3.262Å zwischen den entsprechenden Te-I-Bindungslängen für das in erster Sphäre Ψ-tetraedrisch koordinierte Tellur in ß-, γ- und δ-TeI_4 (vgl. Tab.2.4). In Tab. 2.9 sind die

Tab. 2.9: Bindungswinkel am Te in dem tetrameren Molekül bei ε-TeI_4. Standardabweichungen 0.1° .

Te	I(1)	I(1^a)	I(1^b)	I(2^c)	I(2^d)	Symmetriecodes:
I(1^a)	84.8					a) 0.75-y,0.75-x,0.25-z
I(1^b)	84.8	86.4				b) 0.75-y,0.75+x,0.25-z
I(2^c)	89.6	88.1	172.4			c) 0.5-x,-y,0.5+z
I(2^d)	89.6	172.4	88.1	97.0		d) 0.5-x,0.5+y,0.5+z
I(3^e)	172.1	89.4	89.4	95.6	95.6	e) 0.75+y,0.75+x,0.25+z

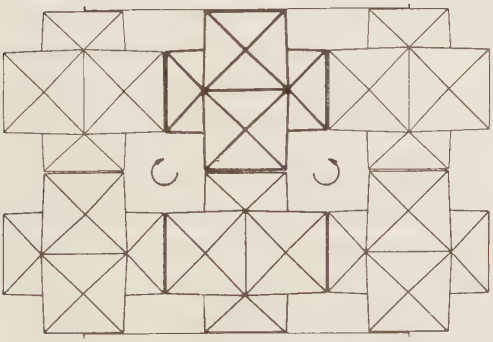


Abb. 2.18: Blick entlang [001] auf die tetragonale Ebene von ε-TeI_4. Die Anordnung der tetrameren Moleküle um die 4_1 und die 4_3-Schraubenachse wird deutlich. Die unterschiedliche Höhe der Tetrameren senkrecht zur Zeichenebene ist durch unterschiedliche Strichstärken angedeutet.

Bindungswinkel als Maß für die Verzerrung der TeI_6-Oktaeder aufgeführt. Der Raumgruppe entsprechend liegen die cubanartigen Tetrameren schraubenförmig um die 4_1-/4_3-Achsen angeordnet. Durch den Schwerpunkt jedes Tetrameren verläuft die $\bar{4}$-Achse auf zwei zueinander senkrechten Spiegelebenen, wodurch die hohe Symmetrie $\bar{4}2m$ des Moleküls bedingt ist. Abb. 2.18 zeigt einen Blick auf die tetragonale Ebene. In [021]-Richtung zeigt die Kristallstruktur eine nur wenig verzerrte kubisch dichteste Packung der Iodatome. Die Telluratome verteilen sich in geordneter Weise auf $^1/_4$ aller Oktaederlücken. Betrachtet man nur die Schwerpunkte der Moleküle, so entspricht

deren Anordnung im Strukturverband den Atomlagen einer in [100] gestauchten Zinkblende. In Abb.2.19 sind gemessenes und das aus der Struktur berechnete Röntgenpulverdiagramm dargestellt.

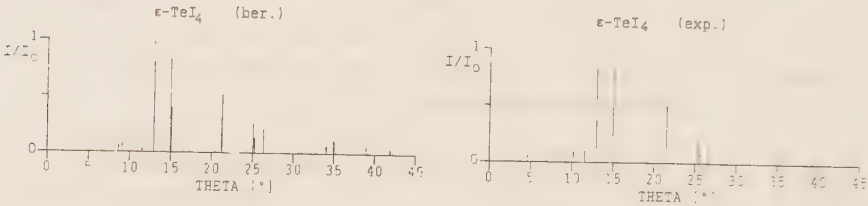


Abb. 2.19: Berechnetes und experimentelles Röntgenpulverdiagramm von ε-TeI_4. (CuK_α-Strahlung)

2.2.5. Cuban - analoge Moleküle in Chalkogen(IV)-halogeniden

Außer ε-TeI_4 enthalten auch andere Chalkogen(IV)-halogenide tetramere Moleküle vom Cubantyp. Tab. 2.10 enthält eine Zusammenstellung der bisher bekannten Chalkogen(IV)-halogenide, deren Kristallstrukturen aus cuban-analogen tetrameren Molekülen aufgebaut sind.

Tab. 2.10: Chalkogen(IV)-halogenide mit tetrameren Molekülen vom Cubantyp. (Isotype Verbindungen sind gemeinsam geklammert)

Verbindung	Eigensymmetrie des Moleküls	Kristallsystem	Raumgruppe	Z	Lit.
SCl_4	23 und 4	kubisch	P43n	32	[18]
α-$SeCl_4$	23 und 4	kubisch	P43n	32	[19,20]
α-$SeBr_4$	3 und 3	trigonal	P31c	16	[21]
β-$SeCl_4$	2	monoklin	C2/c	16	[22]
β-$SeBr_4$	2	monoklin	C2/c	16	[21]
$TeCl_4$	2	monoklin	C2/c	16	[3]
$TeBr_4$	2	monoklin	C2/c	16	[4,5]
ε-TeI_4	$\bar{4}2m$	tetragonal	$I4_1/amd$	16	

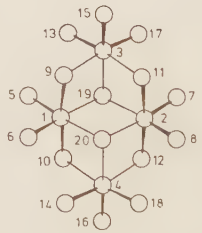
2.2.6. Madelung-Anteil der Gitterenergie von ß-,ϒ-,δ- und ε-TeI_4

Die Gitterenergie E_G von Kristallen kann durch einen additiven Ansatz $E_G=E_M+E_{Pol}+E_A+E_{Kov}+...+E_{corr}$ beschrieben werden. E_M ist der sogenannte Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE: 'Madelung Part of Lattice Energy'); E_{Pol} berücksichtigt den durch Polarisation hervorgerufenen Anteil, einschließlich Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen; E_A enthält den durch die gegenseitige (nicht-coulombsche) Abstoßung der Elektronenhüllen bedingten Energieanteil; E_{Kov} berücksichtigt kovalente Bindungsanteile. Die Differenz zur 'experimentellen' Gitterenergie kann durch einen Zusatzterm E_{corr} ausgeglichen werden. Der Madelung-Anteil $E_M=(\alpha_r \cdot f(z_i) \cdot N_L \cdot e^2)/r_o$ der Gitterenergie beschreibt den durch Coulombsche Kräfte verursachten Energiebeitrag. Die Madelungkonstante α_r ist eine dimensionslose Zahl, die nur von der Kristallstruktur (Lage der Ionen in der Elementarzelle) und der Wahl der Bezugslänge (z.B. Abstand zwischen den nächsten Nachbarn) abhängt. $f(z_i)$ ist eine Funktion der Ionenladungen z_i (im binären Fall $f(z_i)=z_1 \cdot z_2$); e ist die Elementarladung; N_L ist die Loschmidt'sche Zahl; r_o ist der kürzeste Abstand Kation-Anion. Der Madelung-Anteil E_M der Gitterenergie läßt sich als Summe von Teilbeiträgen darstellen, die den verschiedenen Ionen in der Elementarzelle zugeordnet sind. Man erhält damit eine Beschreibung der potentiellen Energien der einzelnen Teilchen in einer Kristallstruktur [23,24]. An ß-,ϒ-,δ- und ε-TeI_4 sind MAPLE-Berechnungen durchgeführt worden, Tab. 2.11 zeigt die Ergebnisse [25]. Die Summen MAPLE sind für alle Modifikationen etwa gleich groß. Bei den Einzelbeiträgen treten jedoch Schwankungen auf, die durch die intramolekularen Bindungsverhältnisse geprägt sind. In ß-, ϒ- und δ-TeI_4 führt die axiale, zwei Telluratome verbrückende Iodposition im Durchschnitt zu höheren MAPLE-Beiträgen als die endständigen Iodpositionen. Den höchsten Beitrag liefern die drei Telluratome verbrückendenden Iodteilchen. Für δ-TeI_4 ist dieser Wert niedriger als für ß- und ϒ-TeI_4. Die Einzelbeiträge der in erster Sphäre Ψ-trigonal bipyramidal koordinierten

Tab. 2.11: MAPLE [kcal/mol] von ß-, ϒ-, δ-TeI_4 und ε-TeI_4 [25]. Für ß-, ϒ- und δ-TeI_4 ist die Position der Te- und I-Teilchen in einem Modellmolekül verdeutlicht. Zur Bezeichnung siehe auch Tab.2.2, Tab.2.3, Tab.2.8 und [6] (δ-TeI_4).

	ß-TeI_4		ϒ-TeI_4		δ-TeI_4	
(1)	Te(2)	968.4	Te(1)	956.4	Te(2)	1029.4
(2)			Te(3)	994.6		
(3)	Te(1)	1094.6	Te(2)	1062.9	Te(3)	1083.9
(4)	Te(3)	1072.4	Te(4)	1110.4	Te(1)	1066.9
(5)	I(9)	73.5	I(4)	90.5	I(4)	71.2
(6)	I(2)	76.0	I(9)	67.5	I(3)	77.3
(7)			I(3)	67.3		
(8)			I(14)	71.2		
(9)	I(3)	119.1	I(15)	132.6	I(8)	96.9
(10)	I(8)	125.5	I(7)	121.1	I(7)	129.6
(11)			I(10)	127.5		
(12)			I(5)	107.6		
(13)	I(4)	73.5	I(1)	81.9	I(5)	66.4
(14)	I(5)	64.5	I(12)	57.8	I(2)	75.3
(15)	I(7)	50.3	I(11)	58.6	I(6)	118.7
(16)	I(10)	54.4	I(8)	50.2	I(1)	71.5
(17)			I(6)	73.7		
(18)			I(13)	66.7		
(19)	I(1)	186.1	I(2)	184.0	I(10)	155.7
(20)	I(6)	187.9	I(16)	176.9	I(9)	156.5
	Σ	1458.7	Σ	1414.9	Σ	1436.4

ε-TeI_4	
Te	1006.7
I(1)	171.3
I(2)	73.0
I(3)	68.3
Σ	1392.3



Telluratome sind deutlich geringer als die der in erster Sphäre φ-tetraedrisch koordinierten Telluratome. Die δ-Phase zeigt hier den kleinsten Unterschied. In ε-TeI_4 ist die Summe MAPLE etwas niedriger als die der anderen Modifikationen des TeI_4. Die Beiträge von I(2) und I(3) entsprechen den Energien terminaler Positionen. Das als Iodid angesehene Brückenatom I(1) weist wie bei ß-, ϒ- und δ-TeI_4 den höchsten Einzelbeitrag der Iodteilchen auf. Der Beitrag des Telluratoms ist deutlich niedriger als die Energiebeiträge der in erster Sphäre φ-tetraedrisch koordinierten Telluratome der anderen Modifikationen.

2.3. Thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen zu Phasenumwandlungen und Stabilitätsbeziehungen

Untersuchungen mit Hilfe der Guinier-Simon-Technik [26] führen zunächst zu dem Befund, daß α,β,γ- und ε-TeI_4 zu δ-TeI_4 transformieren. Zwischenstufen wurden bei diesen Untersuchungen nicht beobachtet. Tab.2.12 enthält die beobachteten Umwandlungstemperaturen. Abb.2.20 zeigt das Strichdiagramm der Guinier-Simon - Untersuchung von ε-TeI_4. Zur genaueren Untersuchung der Umwandlung metastabiler Phasen erwiesen sich die Filmmethoden als ungeeignet,da die Registrierung zu langsam erfolgte und die unmittelbare Beobachtung nicht möglich war. Eventuell auftretende Zwischenstufen konnten so nicht beobachtet werden. Spaltstücke eines nach dem Bridgman-Verfahren hergestellten Einkristalls von α-TeI_4 (Zuchtbedingungen siehe Kap.2.1, Überprüfung mit Röntgenpulvermethoden), dienten als Ausgangssubstanz für thermoanalytische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.Ein Teil der Substanz wurde grob gemörsert und mit DTA untersucht. Abb. 2.21 zeigt das Ergebnis: neben dem endothermen Schmelzeffekt bei 280°C wurde im Bereich 130°C-240°C ein exothermer Effekt gemessen, der bei 160°C sein Maximum erreicht.Nach Abkühlen des Ampulleninhalts wurde

Tab. 2.12: Temperaturintervalle innerhalb derer die Modifikationen von TeI_4 bei den Bedingungen der Guinier-Simon-Technik transformierten. (Aufheizrate: 5°C/h, Pulverpräparat in einer Quarzkapillare (Durchmesser:0.3mm)).

Temperatur	Transformation
70 -110°C	β-TeI_4 --> δ-TeI_4
120-140°C	α-TeI_4 --> δ-TeI_4
120-140°C	ε-TeI_4 --> δ-TeI_4
160-180°C	γ-TeI_4 --> δ-TeI_4

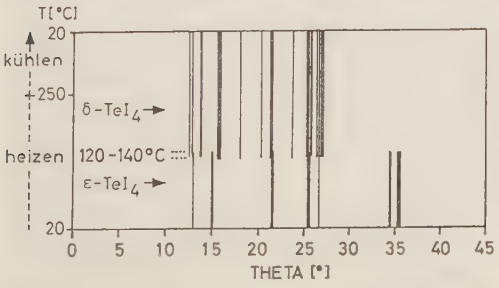


Abb. 2.20: Strichdiagramm der Guinier-Simon-Untersuchung von ε-TeI_4 (CuK_α-Strahlung).

die DTA-Messung wiederholt.Als einziger Effekt wurde nur noch der Schmelzeffekt bei 280°C gemessen.Diese Versuche lassen sich wie folgt interpretieren: das zuerst eingesetzte metastabile α-TeI_4 transformiert (exotherm) im Bereich 130°C-240°C in thermodynamisch stabiles δ-TeI_4, das bei 280°C schmilzt. Nach Abkühlen der Schmelze war δ-TeI_4 kristallisiert, das im zweiten Lauf nur den scharfen Schmelzeffekt bei 280°C zeigt. Sechs Monate später wurden mit dem gleichen Material DSC-Messungen (Mettler TA 3000) durchgeführt (Abb.2.22). Im Unterschied zur DTA-Messung war für das DSC-Experiment eine geringere Probenmenge erforderlich (DSC: 20-100mg, DTA: 300-2000mg).Die Spaltstücke des α-TeI_4-Kristalls wurden nicht gemörsert,sondern in kleinere Stücke geschnitten und in Mikroampullen (ca.100 mm^3) aus Duranglas eingefüllt. Die Mikroampullen wurden evakuiert und zugeschmolzen, wobei die Substanz ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, um eine Umwandlung durch die beim Abschmelzen auftretenden hohen Temperaturen zu vermeiden. Zur Untersuchung wurde eine Heizrate von 6K/min gewählt. Die Kurven 1 und 2 in Abb.2.22 wurden mit dem nach Bridgman gezüchteten Material gemessen, die Kurve 3 wurde mit sublimiertem Material gemessen.Der in den Meßkurven 1 und 2 erkennbare endotherme Effekt bei 178°C ist auf die Eutektikale des Systems α-TeI - δ-TeI_4 (siehe Abb. 1.1) zurückzuführen. Die

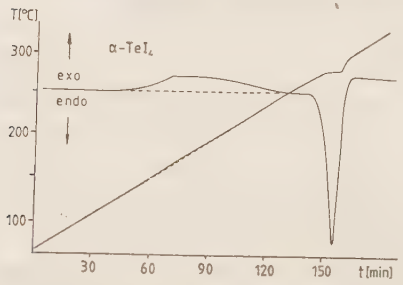


Abb. 2.21: DTA-Messung an α-TeI_4. (Einwaage 0.3g; Heizrate 3K/min)

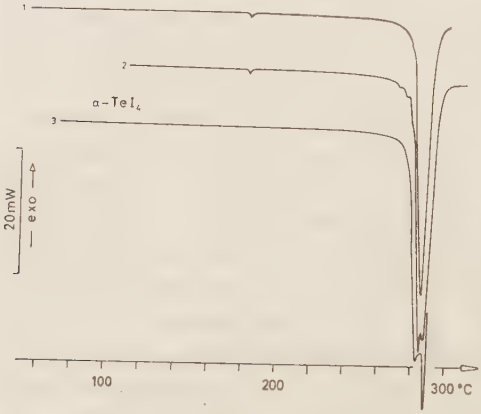


Abb. 2.22: DSC-Messungen an α-TeI_4. (Einwaagen: (1) 46.0mg, (2) 61.4mg, (3) 70.3 mg; Heizrate 6K/min; Mettler DSC 3000)

damit verbundene beginnende Zersetzung des Kristalls könnte durch die längere Lagerung des Kristallmaterials erklärt werden. Alle untersuchten Proben zeigen im Verlauf des Schmelzeffektes exotherme Effekte.Die metastabile Phase α-TeI_4 transformiert beim Aufheizen über mehrere Zwischenstufen in die Schmelze.

Frische Spaltstücke des nach dem Bridgmanverfahren gezüchteten α-TeI_4 Kristalls (siehe Kap.2.1) wurden mit dem Raster-Elektronenmikroskop morphologisch untersucht. Durch die dort gegebenen Bedingungen (Hochvakuum, lokale Erwärmung durch den Elektronenstrahl) wurden im Verlauf einiger Minuten Umwandlungsreaktionen induziert . Die dabei entstehenden "Sternchen" (Abb.2.23) bildeten sich bevorzugt entlang der Spaltkanten. Um den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung von α-TeI_4 zu untersuchen, wurde ein Spaltstück von α-TeI_4 auf einem Heiztisch (siehe Kapitel 4.1.) im Rasterelektronenmikroskop beobachtet. Bei 117°C beginnt die Zersetzung der Verbindung (Abb. 2.24) wahrscheinlich unter Freisetzung gasförmiger Produkte, wie die entstehenden Löcher vermuten lassen. Abb. 2.25 zeigt

Abb. 2.23: α-TeI_4 (Spaltfläche). (a) Im Verlauf der Beobachtung kam es zur Zersetzung des Kristalls. Die entstehendende Ausscheidung trat bevorzugt an den Bruchkanten der Schichten auf. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a). Die Ausscheidung bildet kleine "Sternchen".

Abb. 2.24: α-TeI_4 (Spaltfläche); Untersuchung auf einem Heiztisch.
(a) T < 117°C .
(b) Oberhalb von 117°C kommt es zur Zersetzung des Kristalls. Dabei entstehen 'Löcher', die das Entweichen einer gasförmigen Komponente vermuten lassen.
(c) Vergrößerter Ausschnitt aus (b). Das zurückbleibende Zersetzungsprodukt unbekannter Zusammensetzung ist sehr feinkristallin.

Abb. 2.25: Ein α-TeI_4-Lösungskristall (a) wandelt sich im Raster-Elektronenmikroskop um (b); der vergrößerte Ausschnitt (c) zeigt die Morphologie der entstehenden Kristalle.

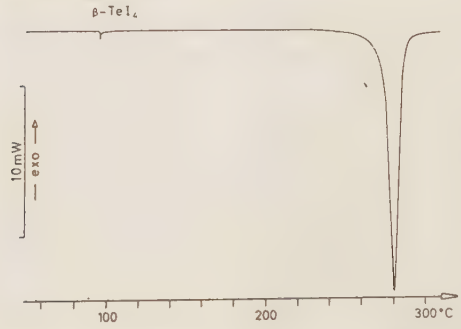


Abb. 2.26: DSC-Messung an β-TeI_4.
(Einwaage 19.4 mg; Heizrate 6K/min; Mettler DSC 3000)

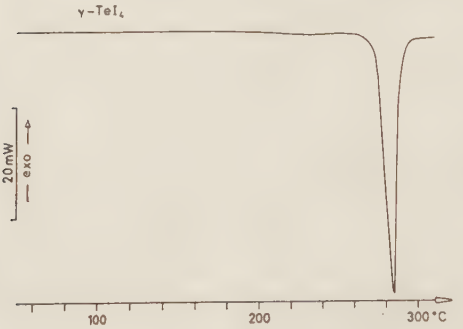


Abb. 2.27: DSC-Messung an γ-TeI_4.
(Einwaage 34.8mg; Heizrate 6K/min; Mettler DSC 3000)

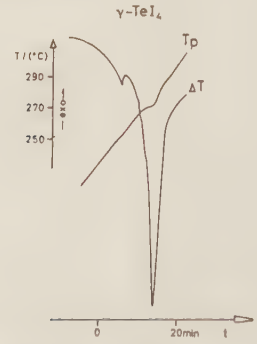


Abb. 2.28: DTA-Messung an γ-TeI_4.
(Einwaage 290mg; Heizrate 3K/min)

einen aus Lösung gezüchteten (siehe Kap.2.1) Kristall von α-TeI_4 der sich im Raster-Elektronenmikroskop zersetzt. Man erkennt das Voranschreiten der Umwandlung und die entstehenden Kristalle.

Die thermoanalytischen Untersuchungen an β- und γ-TeI_4 wurden an Proben durchgeführt, die aus einem Lösungskristallisat (siehe Kap.2.1) aussortiert wurden. Die DSC-Untersuchung an β-TeI_4 zeigt neben dem Schmelzeffekt bei 277°C einen schwach endothermen Effekt bei 95°C, dessen Ursache zur Zeit ungeklärt ist (Abb.2.26). Bei der DSC-Untersuchung von γ-TeI_4 wurde vor dem Schmelzeffekt (278°C) ab 230°C ein flacher, sehr breiter exothermer Effekt beobachtet (Abb.2.27), die DTA-Untersuchung zeigt in der Anstiegsflanke des Schmelzeffektes ebenfalls einen schwach exothermen Effekt (Abb.2.28). γ-TeI_4 führt damit vor dem Schmelzen eine Phasentransformation zu weniger metastabilen Phasen (möglicherweise zum thermodynamisch stabilen δ-TeI_4) durch. Die DSC-Untersuchung

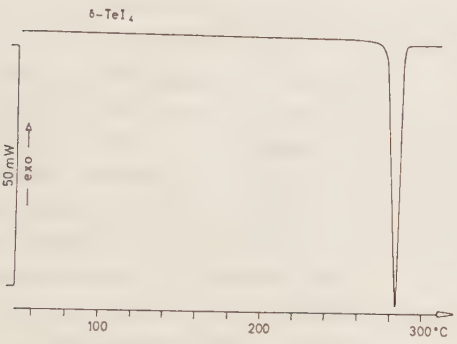


Abb. 2.29: DSC-Messung an δ-TeI_4.
(Einwaage 134.1mg; Heizrate 6K/min; Mettler DSC 3000)

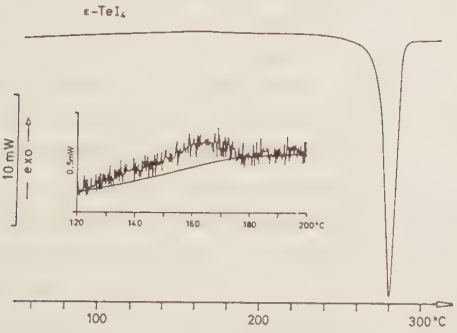


Abb. 2.30: DSC-Messung an ε-TeI_4. Vor dem Schmelzeffekt liegt bei 120-170°C ein exothermer Effekt (vergrößerte Darstellung).(Einwaage 25.2mg; Heizrate 6K/min; Mettler DSC 3000)

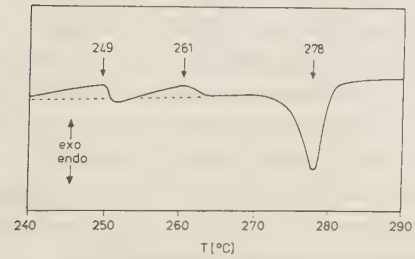


Abb. 2.31: DSC-Messung an ε-TeI_4.
Aufheizkurve; (Einwaage ca. 2mg; Heizrate 4K/min; Netzsch DSC 444); vgl. Abb.2.32

von δ-TeI_4 (in der Nähe des Schmelzpunktes getempertes Kristallmaterial) zeigt nur den Schmelzeffekt dieser Verbindung bei 280°C (Abb.2.29). Die Messungen an ε-TeI_4 wurden mit Kristallen ausgeführt, die aus einem Lösungskristallisat (siehe Kap.2.1) herausgesucht wurden. In Abb. 2.30 ist eine DSC-Meßkurve abgebildet, die mit dem System Mettler DSC 3000 aufgezeichnet wurde. Neben einem in der Anstiegsflanke verrundeten Schmelzeffekt, (Schmelzpunkt etwa 276°C), ist im Temperaturbereich 120-170°C ein schwach exothermer Effekt zu beobachten, der in Abb.2.30 vergrößert dargestellt ist. Abb.2.31 und Abb.2.32 zeigen die Meßkurven, die mit der DSC 444 (Netzsch) erhalten wurden. Die Probe bestand aus ca. 10 ausgesuchten Kriställchen von ε-TeI_4, die in einer zugeschmolzenen Quarzglaskapillare enthalten waren. In der Aufheizphase (Abb.2.31) werden vor dem Schmelzeffekt zwei exotherme Effekte beobachtet. Abb.2.32 zeigt den Verlauf der Abkühlkur-

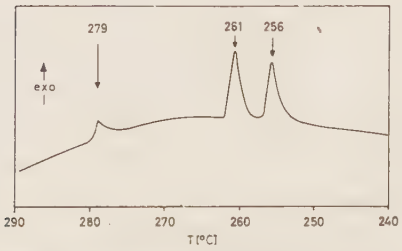


Abb.2.32: DSC-Messung an ε-TeI_4.
Abkühlkurve; (Einwaage ca. 2mg; Kühlrate 4K/min; Netzsch DSC 444); vgl. Abb.2.31

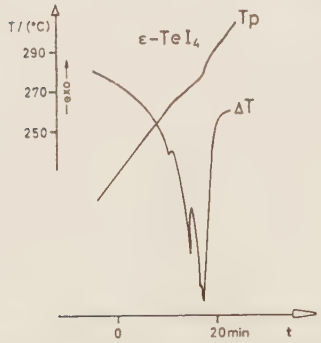


Abb. 2.33: DTA-Messung an ε-TeI_4.
(Einwaage 180mg (Phasenreinheit ca. 80%); Heizrate 3K/min)

ve.Es werden drei exotherme Effekte beobachtet, von denen der Effekt bei 279°C dem Erstarren der Schmelze zugeordnet werden kann, während die beiden anderen Effekte durch Transformationen einer beim Erstarren entstandenen metastabilen Phase zu erklären sind. Abb. 2.33 enthält eine DTA-Messung, die mit ε-TeI_4 durchgeführt wurde. Hier werden im Bereich des Schmelzeffektes drei exotherme Effekte beobachtet, die wiederum durch die stufenweise Transformation des metastabilen ε-TeI_4 zu weniger metastabilen Phasen (bzw. zu thermodynamisch stabilem δ-TeI_4) erklärt werden können. Die Schmelzwärme (latente Wärme) wurde durch Peakflächenintegration des Schmelzeffektes für δ-TeI_4 mit 47.0 kJ/Mol bestimmt (System Mettler DSC 3000).Die Schmelzwärmen der metastabilen Phasen liegen demgegenüber im Mittel um 1.5 kJ/Mol niedriger, was dafür spricht, daß unter den Bedingungen der DSC-Messung zum Zeitpunkt des Schmelzbeginns noch keine vollständige Umwandlung zu δ-TeI_4 erfolgt war. Der Schmelzpunkt von δ-TeI_4 liegt bei 280°C [1]. Die metastabilen Phasen zeigen demgegenüber, in Abhängigkeit von den jeweiligen Randbedingungen des Versuchs, eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schmelzpunkterniedrigung [14].

2.4. Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion

Unter den Chalkogen(IV)-halogeniden nimmt das Tellur(IV)-iodid wegen seiner großen Zahl polymorpher Modifikationen eine Sonderstellung ein. Von Tellur(IV)-iodid existieren mindestens fünf verschiedene Modifikationen (Tab.2.13) [27]. Die für diese

Tab. 2.13: Die Modifikationen des Tellur(IV)-iodids (Angaben zu δ-TeI_4 nach [6])

Phase	Kristallsystem	Raum-gruppe	Z	Dichte [mg/mm^{-3}]	Gitterparameter a[Å]	b[Å]/β[°]	c[Å]	V[Å^3]
α-TeI_4	trigonal	P$\bar{3}$m1	0.5	5.10	4.228(2)		6.684(6)	103.5
β-TeI_4	orthorhombisch	Pn2$_1$m	8	5.03	6.888(2)	14.539(3)	16.753(4)	1677
γ-TeI_4	monoklin	P2$_1$/c	16	5.05	11.199(4)	13.599(4) 98.10(3)	22.158(6)	3341
δ-TeI_4	orthorhombisch	Pnma	16	5.04	13.635(5)	16.798(5)	14.624(5)	3349
ε-TeI_4	tetragonal	I4$_1$/amd	16	5.01	16.875(6)		11.829(5)	3368

Phasen gewählte Reihenfolge der Bezeichnungen 'α,β,γ,δ,ε-TeI_4' orientiert sich zunächst an strukturellen Gesichtspunkten. Gemeinsames Merkmal aller Phasen ist die etwa dichteste Kugelpackung der Iodatome. α- und β-TeI_4 weisen eine hexagonale, γ- und δ-TeI_4 eine doppelt hexagonale Abfolge etwa dichtest gepackter Iodschichten auf. ε-TeI_4 besitzt eine kubische Abfolge der Iodschichtung. Die weitere Unterscheidung wird durch die Anordnung der Telluratome in den Oktaederlücken der Iodmatrix gegeben. α-TeI_4 ist isotyp zum 2H-CdI_2 mit statistischer Verteilung der Telluratome (Halbbesetzung) auf die Positionen des Cadmiums. β,γ,δ- und ε-TeI_4 gehen durch Variation der Iodschichtenstapelung und Ordnung der Telluratome formal aus α-TeI_4 hervor. Die Kristallstrukturen von β-,γ- und δ-TeI_4 [6] sind aus tetrameren Molekülen aufgebaut, wie sie erstmalig bei einigen homologen Titan(IV)-verbindungen ($[Ti(OC_2H_5)_4]_4$ [28], $[Ti(OCH_3)(OC_2H_5)_3]_4$ [29], $[Ti(OCH_3)_4]_4$ [30]) beobachtet wurden (die Ecken der Koordinationsoktaeder werden dort von den Sauerstoffatomen der Alkoxygruppen besetzt). Die Kristallstruktur von ε-TeI_4 ist aus cuban-

analogen tetrameren Molekülen aufgebaut, wie sie auch bei anderen Chalkogen(IV)-halogeniden beobachtet wurden (s. Kap.2.2.5). δ-TeI_4 ist die thermodynamisch stabile Modifikation des Tellur(IV)-iodids. Alle anderen Phasen sind metastabil und lassen sich (bei geeigneter Versuchsdurchführung) monotrop in δ-TeI_4 transformieren, wobei in einigen Fällen metastabile Zwischenzustände durchlaufen werden. Die Tellur(IV)-iodide bilden eine Substanzklasse, bei der sich die einzelnen Modifikationen durch den Grad ihrer (Meta)-Stabilität unterscheiden. Abb. 2.34 zeigt diesen Zusammenhang schematisch anhand eines Freie-Enthalpie-Temperaturdiagramms [31], wie es sich aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes T_m hat δ-TeI_4 die niedrigste freie Enthalpie (durchgezogene Kurve) und ist darum die thermodynamisch stabile Phase. Die anderen Phasen (gestrichelte Enthalpiekurven) sind metastabil. Erwärmt man eine der metastabilen Phasen, so kann eine Transformation in Phasen niedrigerer freier Enthalpie eintreten. Es ist aber auch möglich, daß es zur Bildung einer metastabilen Schmelze kommt (z.B. Schmelzpunkt T_m^* für ε-TeI_4). Beim Abkühlen einer Schmelze kommt es nach Unterkühlung zur Kristallisation metastabiler Phasen (Kristallzucht von α-TeI_4 aus der Schmelze, siehe Kap. 2.1), im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel: "Wenn man das metastabile Gebiet überschritten hat, und es entsteht eine neue Phase freiwillig, so macht sich das bemerkenswerte Gesetz geltend, daß die entstehende Form nicht die unter den vorhandenen Umständen beständigste ist, sondern im Gegenteil die wenigst beständige, d.h. die in Bezug auf ihre Beständigkeit der sich umwandelnden Form zunächst liegende." [32].

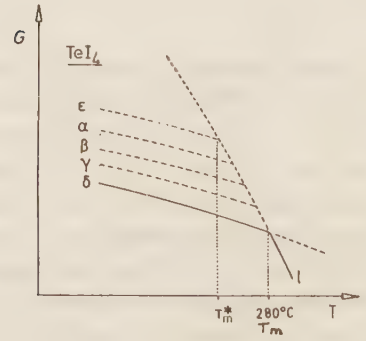


Abb. 2.34: Schematisches Freie Enthalpie-Temperatur-Diagramm des Einstoffsystems TeI_4. Die ausgezogenen Linien zeigen die freie Enthalpie der Phasen im thermodynamisch stabilen Zustand, die gestrichelten Kurven die der Phasen im metastabilen Zustand.

3. $(Te_2)_2(I_2)$: Eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung

Die Erstbeschreibung der Verbindung erfolgte im Jahre 1981 [33]. Durch Umsetzung einer abgeschreckten Schmelze der Bruttozusammensetzung $As_8Te_7I_5$ mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure unter hydrothermalen Bedingungen wurden verwachsene metallisch glänzende Kristalle erhalten, deren Zusammensetzung als Te_3I angegeben wurde (H-Rohr Methode [15] bzw. energiedispersive Röntgenanalyse). Eine Kristallstrukturanalyse konnte wegen schlechter Qualität der Kristalle nicht durchgeführt werden. Thermisch wird die Verbindung zu α-TeI und Te abgebaut [11].

3.1. Synthese und Kristallzucht

In Abwandlung der in [33] beschriebenen Methode kann die Verbindung auch durch Umsetzung von GeTe, SnTe oder CdTe mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure unter hydrothermalen Bedingungen erhalten werden. Die Darstellung von **GeTe** ist in Teil II (Kap.6.1) angegeben. **SnTe** ([34,35]) wird durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen der Elemente (Sn: 99.96%, Th.Goldschmidt AG; Te:Ventron M5N8;T5N+) in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Hierin wird die Schmelze ca. 12 h bei 900°C gehalten und einige Male zur Homogenisierung geschüttelt. Die Verbindung bildet sich beim Abkühlen als spröde silberweiße, metallisch glänzende Substanz. Auf Phasenreinheit wurde mit Röntgenpulvermethoden geprüft. **CdTe** [34,35,36] wird ebenfalls durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen der Elemente (Cd: Ventron M3N5;Te:Ventron M5N8;T5N+) in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Die Schmelze wurde 12 h bei 1150°C gehalten und zur Homogenisierung einige Male geschüttelt. Beim Abkühlen kristallisierte die Verbindung als schwarze glänzende, sehr gut spaltbare Substanz (T_m=970°C (DTA)). Zum Röntgenpulverdiagramm von CdTe siehe [37].
Mit α-GeTe als Reaktionspartner wird die **Synthese von $(Te_2)_2(I_2)$** wie folgt durchgeführt: 0.5g pulverisiertes α-GeTe

werden in einer Quarzglasampulle mit 7ml 67%iger Iodwasserstoffsäure (Merck, p.a) versetzt (Füllungsgrad der Ampulle 65%) und nach Einfrieren in flüssigem Stickstoff unter Evakuieren abgeschmolzen. Die Ampulle wird im Autoklaven ([38,39]) positioniert; zum Druckausgleich wird das freie Autoklavenvolumen mit Trockeneis gefüllt.Nach dem gasdichten Verschließen des Autoklaven wird im Ofen auf 180-220°C geheizt und 2 Tage bei dieser Temperatur belassen.Nach dem Abkühlen (10-20°/ h , linear) wurde der Autoklav vorsichtig geöffnet (hoher Wasserstoffdruck in der Ampulle!). Nach Abkühlen mit flüssigem Stickstoff wird die Ampulle zertrümmert. Das Reaktionsprodukt ($(Te_2)_2(I_2)$,GeI_4) wird, zur Entfernung von GeI_4 und restlicher Iodwasserstoffsäure, mit Methanol (bzw. abwechselnd mit Wasser und 20%iger Natronlauge) gewaschen. Als Endprodukt werden 30-50mg der reinen Intercalationsverbindung erhalten. Bei einer Reihe von Versuchen wurden die Quarzglasscherben der Ampulle durch Flotation mit Bromoform entfernt. Dabei mußte schnell gearbeitet werden,da Bromoform die frisch präparierte Intercalationsverbindung im Verlauf einiger Minuten unter Herauslösen von Iod (Rosafärbung des Bromoforms) und nachfolgender Reaktion (Verfärbung der rosafarbenen Lösung nach grün) angreift. SnTe und CdTe reagieren im Vergleich zu α-GeTe wesentlich heftiger mit Iodwasserstoffsäure unter Freisetzung von H_2Te. Beim Einsatz von CdTe (SnTe) wird die Präparation daher wie folgt modifiziert: In einer Quarzglasampulle werden 1.5g (0.5g) grobe Kristallstücke CdTe (SnTe) mit 6ml (5ml) in flüssigem Stickstoff vorgekühlter konzentrierter Iodwasserstoffsäure versetzt und diese Mischung sofort eingefroren. Nach dem Zuschmelzen der Ampulle (Füllungsgrad 60-65%) wird diese, um eine Explosion zu vermeiden, in noch eingefrorenem Zustand in den Autoklaven gegeben. Die weitere Präparation erfolgt wie für α-GeTe oben angegeben.

Im Falle von α-GeTe und SnTe als Reaktionspartner wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a. Bei Temperaturen unterhalb 150°C wird die Intercalationsverbindung nicht gebildet.

b. Konzentrationen der Ausgangstelluride kleiner 0.31 Mol/l Te^{2-} führten nicht zur Bildung der Intercalationsverbindung.

c. Konzentrationen der Ausgangstelluride zwischen 0.36 und 0.67 Mol/l Te^{2-} führten neben GeI_4 bzw. SnI_4 zur Intercalationsverbindung mit einer Ausbeute zwischen 30 und 50mg (bei 5-8ml eingesetzter HI).

d. Bei Konzentrationen der Ausgangstelluride größer 0.67 Mol/l Te^{2-} tritt in zunehmendem Maße elementares Tellur als Nebenprodukt auf (graues Pulver). Bei Konzentrationen größer 0.98 Mol/l Te^{2-} wird die Intercalationsverbindung nicht mehr gebildet; neben GeI_4 (SnI_4) wird hier lediglich elementares Tellur beobachtet.

e. Die Bildung von Tellursubiodiden (α-TeI, ß-TeI und Te_2I [9,11] wird bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift nicht beobachtet. Ampullen, die nach der Synthese noch sechs Monate in ungeöffnetem Zustand gelagert wurden, zeigten allerdings neben wechselnden Mengen der Intercalationsverbindung auch idiomorphe Kristalle von α-TeI. In einem Falle (Ausgangskonzentration an Te^{2-}: 0.36 Mol/l) wurde auch ß-TeI beobachtet.

f. Füllungsgrad, Maximaltemperatur, Abkühlgeschwindigkeit, Temperaturgradient, Versuchsdauer sowie Art und Konzentration der Ausgangsprodukte zeigten keinen systematischen Einfluß auf die Morphologie der gebildeten Intercalationsverbindung.

Die Verbindung bildet silberweiße, metallisch glänzende, sehr spröde Kristalle, die ohne Ausnahme stark miteinander verwachsen sind (Abb.3.1). Größere Kristalle weisen in der Regel eine zur Längsachse parallele Streifung auf und sind ebenfalls sehr stark miteinander verwachsen (Abb.3.2). In einigen Fällen wurde die Bildung kugelförmiger Kristallaggregate (Abb. 3.3) beobachtet, die aus feinkristallinem $(Te_2)_2(I_2)$ bestanden, wie Röntgenpulveruntersuchungen zeigten. Die Bildung der Intercalationsverbindung erfolgt wahrscheinlich aus Te_2-Einheiten und I_2-Molekülen (Kristallstruktur siehe Kap.3.2.) aus der Lösung.Folgender Reaktionsverlauf (Tab.3.1)

Abb. 3.1: Miteinander verwachsene Kristalle von $(Te_2)_2(I_2)$.

Abb. 3.2: Plattiges Kristallaggregat von $(Te_2)_2(I)_2$.

Abb. 3.3: Kugelförmiges Kristallaggregat von $(Te_2)_2(I_2)$.

wäre möglich: Bildung von H_2Te durch Reaktion von Telluriden (z.B. As_2Te_3 [33], GeTe, SnTe, CdTe) mit Iodwasserstoffsäure (i). Der nach Beendigung der Synthese im System beobachtete hohe H_2-Partialdruck beruht auf der Instabilität von H_2Te (ii) und wird bei möglicher Oxidierbarkeit (iii) des eingesetzten Tellurids erhöht, da aus dem Gleichgewicht (iv) Iod entfernt wird. Insgesamt könnten also bei höheren Temperaturen (>150°C) und damit auch höherem Wasserstoffpartialdruck geringe Mengen H_2Te stabilisiert sein, die im Verlauf des Abkühlens gemäß (ii) in die Elemente zerfallen, bzw. gemäß (v) die sicher im Vergleich zu atomarem Te stabileren Te_2- Hanteln bilden.

Tab.3.1: Reaktionen zur Bildung von $(Te_2)_2(I_2)$. Ausgangstellurid GeTe (Erklärungen im Text).

i.	$GeTe + 2\,HI$	$\longrightarrow GeI_2 + H_2Te$
ii.	H_2Te	$\rightleftharpoons H_2 + Te$
iii.	$GeI_2 + I_2$	$\longrightarrow GeI_4$
iv.	$2\,HI$	$\rightleftharpoons H_2 + I_2$
v.	$2\,H_2Te$	$\rightleftharpoons 2H_2 + Te_2$
vi.	$2\,Te_2 + I_2$	$\longrightarrow (Te_2)_2(I_2)$

Aus der Lösung kristallisiert dann beim Abkühlen die Intercalationsverbindung (vi).

3.2 Kristallstrukturuntersuchung und Strukturbeschreibung

Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte an einem nur wenig verbogenen Kristall mit den Abmessungen $0.2 \cdot 0.07 \cdot 0.01$ mm^3 [40]. Oszillations-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen führten zur orthorhombischen Lauegruppe mmm und der Auslöschung "hkl nur vorhanden für h+k=2n" (C-Zentrierung). Als Raumgruppenalternativen ergaben sich damit C222, $C2_1 2_1 2_1$, Cmm2 und Cmmm. Der Kristall wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex $P2_1$) vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur konnte wegen zu wenigen starken Reflexen nicht durchgeführt werden. Das Phasenproblem wurde in der Raumgruppe Cmmm mit Hilfe der Pattersonmethode gelöst. Die beiden dabei erhaltenen Atompositionen wurden im Programmpaket E-XTL nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergent verfeinert. Bei der anisotropen Verfeinerung wurde die Einführung von Splitlagen notwendig. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungsfaktoren führte zu dem Ergebnis, daß die Splitpositionen nur zu 88% besetzt waren. Die nach der letzten Verfeinerung durchgeführte Differenzfouriersynthese zeigte ausgeglichene Verteilung der Restelektronendichten mit maximal $2.96 e/Å^3$. Bindungsabstände und Koordinationen in der Struktur führten zur Elementzuordnung. Die nicht fehlgeordneten Atompositionen wurden dem Element Tellur und die Splitpositionen dem Element Iod zugeschrieben. Tab. 3.2 enthält Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur und die kristallographischen Daten.

Abb. 3.4 zeigt eine perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $(Te_2)_2(I_2)$ mit Blick in die Schichten. Die Verbindung enthält ebene Tellur-Doppelschichten, die aus parallel zur c-Achse angeordneten Te_2-Einheiten bestehen. Die Telluratome weisen in den Doppelschichten eine verzerrt tetragonal - pyramidale (1+4) - Koordination mit einem kurzen (d_1) und vier längeren Abständen (d_2) auf. Die Bindungslänge

Tab. 3.2: Kristallographische Daten von $(Te_2)_2(I_2)$ sowie Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Cmmm
Gitterparameter:	a=4.464(4)Å,b=4.924(5)Å,c=9.037(16)Å
Volumen, Formeleinheiten:	$V = 198.6$ Å^3 , Z=1
Dichte:	dx= 6.39 mg/mm^3 (bei vollständiger Besetzung der Iodpositionen)
	d_x = 6.13 mg/mm^3 (bei der beobachteten Besetzung von 88%)
$\mu(Mo_{K\alpha})$	218.6 cm^{-1}
$2\Theta_{max}$	55°
Reflexe (beob./ges.):	103/157
Bewichtung c :	0.0
R/R' :	0.079/0.147
R_w/R_w' :	0.079/0.080

Atomkoordinaten und thermische Parameter (für Iod ist die Splitlage angegeben):

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzungsfaktor SOF
Te	4 k	0.0	0.0	0.1501(5)	0.25
I	4 j	0.0	0.433(3)	0.5	0.110(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Te	0.091(6)	0.029(3)	0.025(3)	0	0	0
I	0.110(13)	0.063(16)	0.033(5)	0	0	0

d_1(Te-Te) ist mit 2.713(7)Å deutlich kürzer als in der trigonalen Elementstruktur (d_1 = 2.835(2)Å) [41] und nur wenig länger als die Te-Te-Bindungslänge in Te_3Cl_2 (2.67Å)[9,11,12]. Es ist anzunehmen, daß die Te_2-Einheiten in $(Te_2)_2(I_2)$ durch Resonanz (:$\overline{Te}$-$\overline{Te}$ ↔ $\overline{Te}$=$\overline{Te}$ ↔ $\overline{Te}$-$\overline{Te}$:) stabilisiert werden. Die Abstände d_2 zwischen benachbarten Te_2-Einheiten innerhalb der Doppelschicht betragen 3.323(1)Å und sind damit kürzer als die intermolekularen Abstände d_2

zwischen den Ketten der trigonalen Elementstruktur (3.495(4)Å) [41]. Das Verhältnis $d_2:d_1$ in der Tellurdoppelschicht ist mit 1.225 deutlich von 1.0 verschieden, so daß dem sich auf den ersten Blick anbietenden Vergleich mit einem (tetragonal verzerrten) zweidimensionalen Ausschnitt aus der kubisch primitiven α-Po-Struktur untergeordnete Bedeutung beizumessen ist. In der Raumgruppe Cmmm sind für jedes Iodatom zwei sich gegenseitig ausschliessende Lagen vorhanden (d=0.660Å), die alternativ zu besetzen sind. Geht man von der Besetzung jeweils nur einer dieser Lagen aus, so ergibt sich folgende Beschreibung: Zwischen den Tellur - Doppelschichten (Abb. 3.4) befinden sich I_2 - Moleküle (I-I 2.866(12)Å), die über intermolekulare Kontakte (I...I 3.324(14) Å und 3.841(16)Å) zu monomolekularen ebenen Schichten angeordnet sind (Abb. 3.5 zeigt einen Blick auf die Schichten der Kristallstruktur). Der kürzeste Zwischenschichtabstand I...Te beträgt 3.812(9)Å. Die Orientierung der Iodmoleküle in den Schichten entspricht der

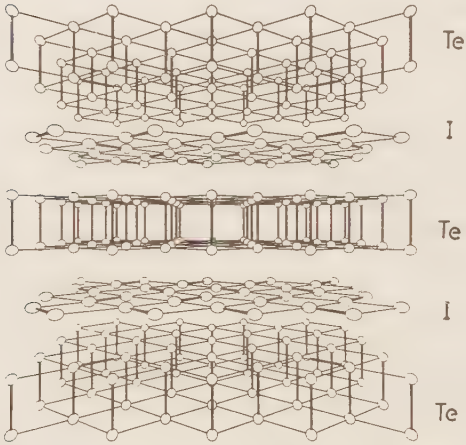


Abb. 3.4: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $(Te_2)_2(I_2)$ mit Blick in die Schichten (geordnete Beschreibung). Te_2-Einheiten und I_2-Moleküle sind durch dickere Bindungsstriche hervorgehoben.

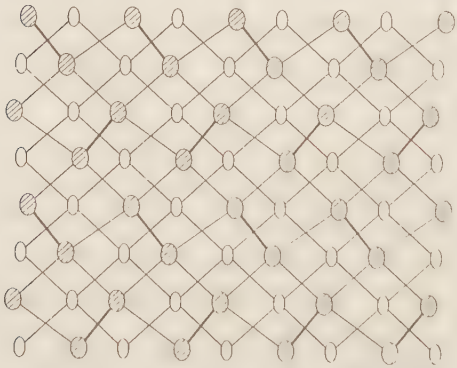


Abb. 3.5: Blick entlang [001] auf die Schichten in der Kristallstruktur von $(Te_2)_2(I_2)$; Iodatome schraffiert (geordnete Beschreibung).

Anordnung der Moleküle in den (100)-Ebenen der Elementstruktur [42]; hier ist allerdings die Bindung im I_2-Molekül mit 2.715Å kürzer, während die intermolekularen Kontakte mit 3.496Å und 3.972Å länger sind. Die röntgenographisch festgestellte Fehlordnung der Iodpositionen in der Intercalationsverbindung kann z.B. auf wechselnde Orientierung der Iodmoleküle in aufeinanderfolgenden Schichten zurückzuführen sein. Photographisch sind Überstrukturreflexe auch bei längeren Belichtungszeiten nicht beobachtet worden. Der untersuchte Kristall wies eine Besetzung der Iodschichten von nur 88% auf (Te:I=4:1.76). Dieser Befund kann sowohl auf Leerstellen innerhalb der Iodschichten, als auch auf partiellen Ersatz der Iodmoleküle durch Iodwasserstoff aus der hydrothermalen Lösung zurückzuführen sein.Eine Unterbesetzung der Iodschichten zeigt sich auch bei H-Rohr-Analysen [15], die mit der Substanz durchgeführt wurden, und auf eine erhebliche Phasenbreite schliessen lassen. Die mit Substanzmengen (von Hand aussortierte Kristalle) von ca. 8mg bis 16mg durchgeführten Analysen ergaben mittlere Te:I Verhältnisse von 4:1.19 bis 4:0.80. Im Mittel ergab sich ungefähr eine Halbbesetzung der Iodschichten (Te:I≈ 4:1). Die an einigen Kristallen vorgenommenen energiedispersiven Röntgenanalysen ergaben Te:I Verhältnisse von etwa 4:1.3. Abb.3.6 zeigt Berechnungen des Röntgenpulverdiagramms der Intercalationsverbindung.Die Intensität des (001)-Reflexes

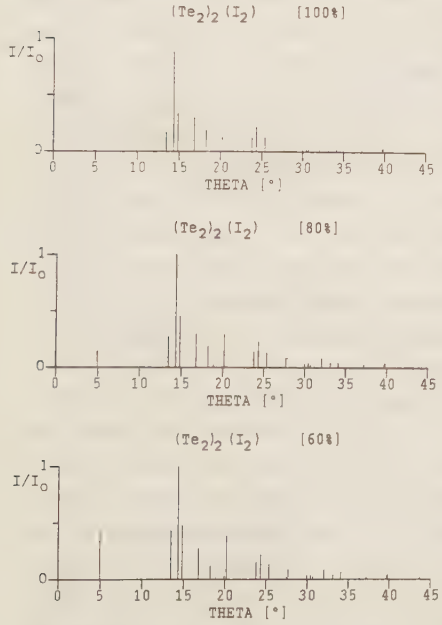


Abb. 3.6: Berechnete Röntgenpulverdiagramme von $(Te_2)_2(I_2)$ bei unterschiedlicher Besetzung der Iodschichten (CuK_α).

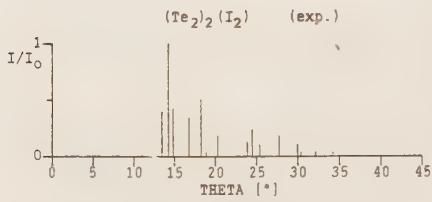


Abb. 3.7: Experimentelles Röntgenpulverdiagramm von $(Te_2)_2(I_2)$; Gandolfi-Methode, (CuK_α).

verändert sich stark mit dem Besetzungsfaktor der Iodschichten. Mit Hilfe der Gandolfimethode [43] wurde von einem Einkristall ein Röntgenpulverdiagramm erhalten, das den (001)-Reflex (Θ=4.89°, CuK_α) nicht aufwies (Abb.3.7) und auf eine hohe Besetzung der Iodschichten schließen ließ (Te:I≈4:2).

3.3 Chemische Eigenschaften und Reaktionen

Zur **Untersuchung der thermischen Zersetzung** wurde die Verbindung grob gemörsert und im Hochvakuum (10^{-5}mbar) bei wechselnden Temperaturen über einen längeren Zeitraum getempert; nach jeweils einigen Tagen wurde das Röntgenpulverdiagramm aufgezeichnet. Unter den genannten Bedingungen war die Verbindung bis 60°C stabil. Bei 68°C wurde die Verbindung innerhalb von 21 Tagen zu reinem trigonalen Tellur abgebaut. Bei 80°C war schon nach 5 h die Hälfte der Substanz zu Tellur umgesetzt. α-TeI war im Zersetzungsprodukt nicht nachweisbar. Unter den Bedingungen der **Guinier-Simon-Methode** [26] (Aufheizrate 2°C/h, zugeschmolzene Quarzkapillare) setzte sich die Substanz im Temperaturintervall zwischen 100°C und 123°C zu Tellur und Spuren von α-TeI um. Mit **DSC** (System Mettler 3000) zeigt die Verbindung eine schwach exotherme Reaktion (Abb.3.8), die bei 130-140°C einsetzt und bei etwa 165°C beendet ist.Bei 178°C wird dann die Eutektikale des Systems α-TeI/δ-TeI_4 beobachtet [1]; bei einer Zusammensetzung der Intercalationsverbindung von Te:I≈2:1 ist das nur dann möglich, wenn die Probe nach der exothermen Reaktion noch nicht die durch das Phasendiagramm (Abb.1.1) für das thermodynamische Gleichgewicht vorgegebene Phasenzusammensetzung hat (α-TeI+Te). Bei 180°C wird eine exotherme Reaktion beobach-

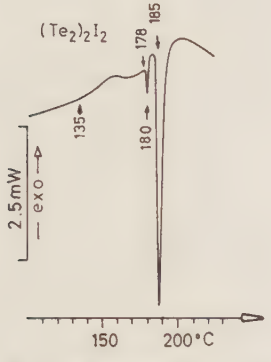


Abb. 3.8: DSC-Messung an $(Te_2)_2(I_2)$. (Mettler DSC 3000; Einwaage:17.3mg, Heizrate: 3K/min)

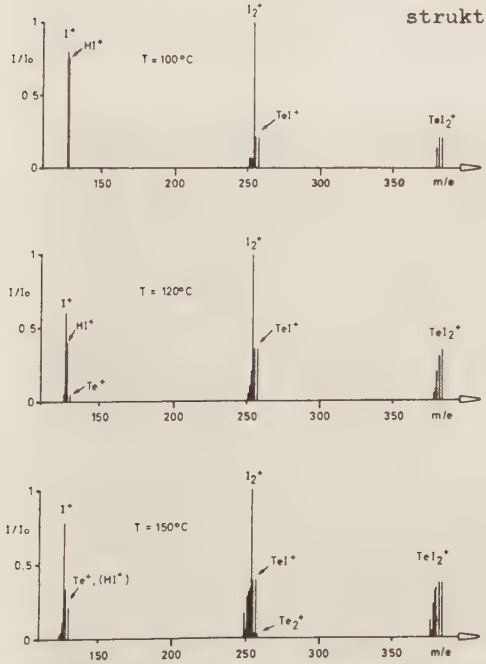


Abb. 3.9: Massenspektren von $(Te_2)_2(I_2)$. Probentemperaturen in der Graphik, Elektronenenergie 70 eV. Erklärungen im Text.

tet, die dem Umsatz von TeI_4 mit überschüssigem Te zu α-TeI zuzuordnen ist. Bei 185°C tritt peritektisches Schmelzen des gebildeten α-TeI ein.

Nach **massenspektrometrischen Untersuchungen** (Abb.3.9) werden bei Probentemperaturen von 100°C hauptsächlich die Fragmente I^+, HI^+ und I_2^+ beobachtet (Abgabe von HI und I_2 aus der Verbindung; HI (Lösung bei der Kristallzucht!) ersetzt I_2 partiell in der Kristallstruktur). Mit wesentlich geringerer Intensität treten TeI^+ und TeI_2^+ auf. Bei höherer Probentemperatur (120°C) nimmt der Anteil der Fragmente TeI^+ und TeI_2^+ zu, (Abgabe von TeI_2 nach Reaktion der Tellur- und Iodschichten miteinander), schließlich werden Te^+ und Te_2^+ beobachtet (150°C).

Untersuchung des thermischen Abbaus der Intercalationsverbindung mit dem Raster-Elektronenmikroskop: Kristalle der Intercalationsverbindung wurden in Schmelzpunkt-

röhrchen unter atmosphärischen Bedingungen 10-40 min auf 120-150°C erhitzt und die z.T. zersetzten Produkte untersucht. Bei niedrigerer Temperatur (120-130°C) und kurzer Behandlungsdauer (5-15 min) wird eine von den Schichträndern her beginnende Zersetzung unter Bildung von Tellur (isometrische Kristalle) beobachtet (Abb.3.10-3.11).Bei höherer Temperatur (140-150°C, 5-15 min) entstehen an den Schichträndern Kristallnadeln (Abb.3.12), deren Te:I - Verhältnis nach energiedispersiven Röntgenanalysen [44] 1:1 beträgt. In einem Fall wurde eine verbogene Nadel mit orthorhombischem Habitus gefunden, deren Te:I - Verhältnis mit 3:2 bestimmt wurde (Temperaturbehandlung: 138°C, 5min). Der mittlere Tellurgehalt aus acht Messungen an unterschiedlichen Stellen dieser Kristallnadel betrug dabei (60.0±2.3)%.Nach einer Reaktionszeit von 30-60 min oberhalb von 130°C waren die Kristalle vollständig zu Tellur und Tellursubiodiden (hauptsächlich

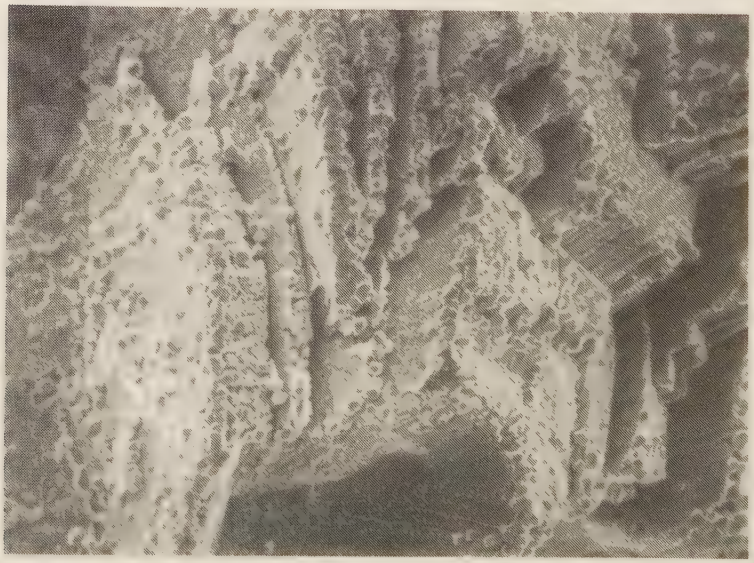
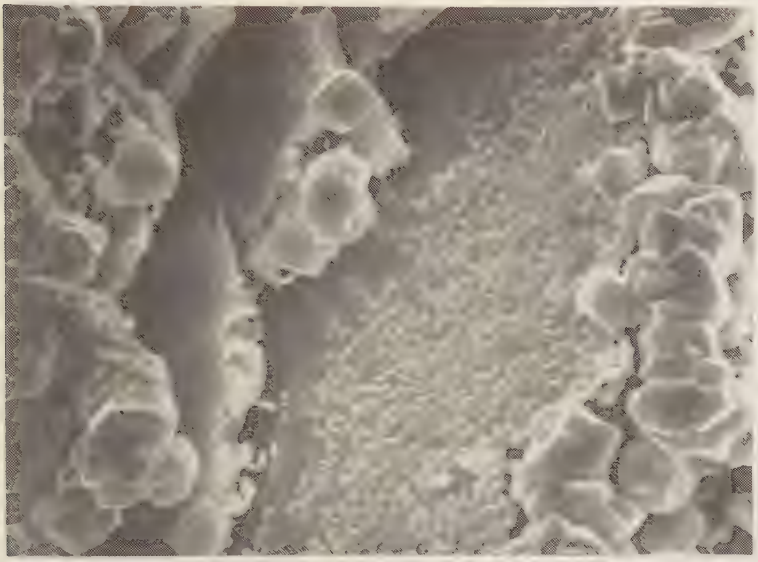


Abb. 3.10: $(Te_2)_2(I_2)$ nach thermischer Behandlung (125°C, 15min). Das an den Schichtenden entstehende Zersetzungsprodukt besteht aus Tellur.



2µm

Abb. 3.11: $(Te_2)_2(I_2)$ nach thermischer Behandlung (125°C, 15min). Ausschnittvergrößerung von Abb. 3.10. Isometrische Te-Kristalle.

10µm

Abb. 3.12: $(Te_2)_2(I_2)$ nach thermischer Behandlung (145°C, 15min). Das Zersetzungsprodukt zeigt ein Verhältnis Te:I=1:1.

TeI, Identifizierung mittels energiedispersiver Röntgenanalyse) zersetzt (Abb.3.13).

Abb. 3.13: $(Te_2)_2(I_2)$ nach thermischer Zersetzung. Das Wachstum der Kristallnadeln verläuft parallel zu den Schichten.

Zersetzung von $(Te_2)_2(I_2)$ durch mechanische Einwirkung: Beim Mörsern an Luft wird aus der Intercalationsverbindung Iod freigesetzt. Beim Mörsern unter Bromoform erhält man eine Grünfärbung der Lösung (siehe auch Anmerkung zur 'Flotation' in Kapitel 3.1).

Temperaturbehandlung von $(Te_2)_2(I_2)$ im Kontakt mit Lösungsmitteln. In einem Schmelzpunktröhrchen wurde ein Kristall der Intercalationsverbindung mit einem Tropfen Toluol zusammengebracht und auf ca. 100°C erwärmt. An der Rosafärbung des Lösungsmittels war die Freisetzung von Iod zu erkennen. Beim Abkühlen entfärbte sich die Lösung wieder. Zur Untersuchung der Reaktion von $(Te_2)_2(I_2)$ mit Iod in nichtpolaren Lösungsmitteln wurden 33 mg der Intercalationsverbindung in 20 ml Leichtbenzin suspendiert und bei Raumtemperatur langsam eine violette Lösung von 26 mg Iod in 22ml Leichtbenzin zugetropft. Nach ca. 7 Std. war die Lösung

vollständig entfärbt. Das Reaktionsprodukt wurde isoliert und mit Röntgenpulvermethoden als Gemisch aus den Phasen α-,γ- und δ-TeI_4 sowie Resten der Intercalationsverbindung identifiziert (Abb.3.14). **Reaktion mit KI-Lösung:** Auf einem Objektträger wurde ein Kristall der Intercalationsverbindung mit einem Tropfen einer 50%igen wäßrigen KI-Lösung zusammengebracht. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung in Kristallnähe braun, beim Abkühlen trat sofort Entfärbung ein. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorgangs waren farblose Kristallnadeln an den Schichtenden des Intercalatkristalls zu beobachten.

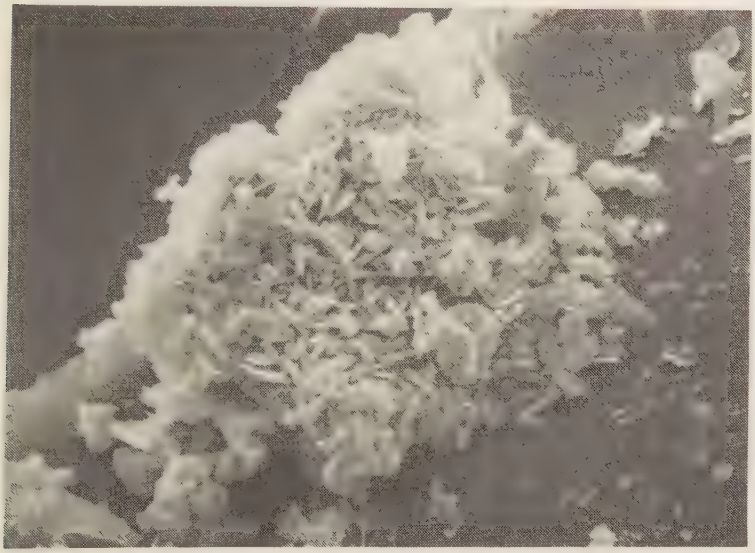


Abb. 3.14: Reaktionsprodukt von $(Te_2)_2(I_2)$ mit I_2. Erläuterungen im Text.

3.4. Physikalische Untersuchungen

3.4.1. Reflexion und optische Absorption

Reflexionsspektren wurden an Einkristallen der Intercalationsverbindung im Spektralbereich 0.5-3.2eV aufgenommen.

Mit unpolarisiertem Licht und senkrechter Inzidenz zur (001)-Fläche zeigte sich gleichbleibend hohe Reflektivität von 50-60% ohne Strukturierung. Remissionsmessungen an gepreßten pulverförmigen Proben zeigten gegenüber MgO als Standard im beobachteten Spektralbereich (3.2 eV und 0.5 eV) einen starken Anstieg der Streuung. Unter der Annahme, daß der Anstieg des Logarithmus der reziproken relativen Reflektivität mit dem Bandabstand korreliert ([9],[45]), ergibt sich ein Wert von 0.6 eV-0.8eV für $(Te_2)_2(I_2)$. (Te:0.34 eV [46]; Te_2Br:0.6eV[45],α-TeI:1.32 eV [1], Te_3Cl_2: 1.52eV [1]).

3.4.2. Mößbauerspektroskopie

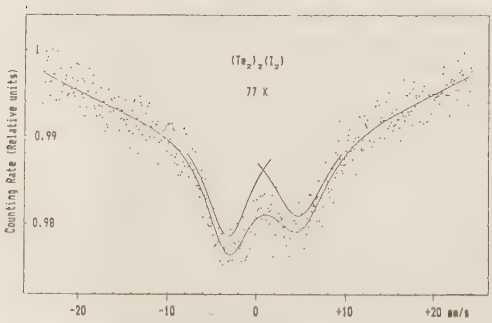


Abb. 3.15: ^{125}Te-Mößbauerspektrum von $(Te_2)_2(I_2)$ nach [47].

Das ^{125}Te-Mößbauerspektrum der Intercalationsverbindung [47] (Abb. 3.15) zeigt eine Quadrupolaufspaltung Δ=7.91 mms^{-1}, die zwischen der Quadrupolaufspaltung der zweifach koordinierten Te-Atome im Te_3Cl_2 (Δ= 8.1 mms^{-1}) [48] und der Quadrupolaufspaltung der Te-Atome der trigonalen Elementmodifikation (Δ= 7.60 mms^{-1}) [48] liegt. Korreliert man die Te-Te - Bindungslängen mit der Isomerieverschiebung δ [49], so kann für die Intercalationsverbindung ein Wert δ≈0.75 angenommen werden. In Tab. 3.3 sind Te-Te Bindungslängen und Mößbauerparameter von Te, Te_3Cl_2 und $(Te_2)_2(I_2)$ gelistet. Da die Messungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht vollständig beendet sind, wird auf eine abschliessende Interpretation an dieser Stelle verzichtet.

Tab. 3.3: Vergleich von Te-Te - Bindungslängen und Mößbauerparametern.

Verbindung	Te-Te-Bindungslänge	Quadrupolaufspaltung Δ	Isomerieverschiebung δ	Literatur
Te	2.835Å	7.80 mms^{-1}	0.63 mms^{-1}	[48]
$(Te_2)_2I_2$	2.713Å	7.91 mms^{-1}	~0.75 mms^{-1}	
Te_3Cl_2	2.67 Å	8.10 mms^{-1}	0.80 mms^{-1}	[48]

3.5. Zusammenfassende Betrachtung und Diskussion

Unter den Subhalogeniden des Tellurs (siehe Kap.1, Abb.1.4) nimmt $(Te_2)_2(I_2)$ wegen seiner ungewöhnlichen Kristallstruktur und den daraus resultierenden Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Die Verbindung enthält Te_2-Einheiten, die zu planaren Tellurdoppelschichten zusammengesetzt sind, zwischen denen sich aus I_2-Molekülen bestehende planare Iodschichten (Abb.3.4) befinden. Theoretische Untersuchungen [50] bestätigten die Planarität der Tellurdoppelschichten. Der Grund dafür liegt in der effizienten Überläppung der 5p-Orbitale von Te, die durch diese Anordnung ermöglicht wird [50]. Im Gegensatz zu Verbindungen, die in ihren Strukturverbänden anionische 'Chalkogenidhanteln' X_2^{2-} (X = O,S,Se,Te) aufweisen wie z.B. die in der Pyritstruktur kristallisierenden Telluride $MgTe_2$ (Te-Te:2.70Å) [51,52,53,54] und $MnTe_2$ (Te-Te:2.74Å) ([51,53,54,55]) oder auch Covellin CuS [56] und Klockmannit CuSe [56] mit hexagonaler planarer Packung der X_2^{2-}- Einheiten, enthält die Verbindung $(Te_2)_2(I_2)$ nahezu neutrale Te_2-Moleküle (Te-Te: 2.713Å). $(Te_2)_2(I_2)$ ist als $^2_\infty$-Intercalationsverbindung zu beschreiben, in der eine als eigenständige Phase bisher nicht bekannte Tellur-Modifikation von elementarem Iod intercaliert wird. Da Iod elektronegativer als Tellur ist (EN nach [57]: Te:2.1;I:2.5), findet ein kleiner Ladungsübertrag von der Tellurschicht zur Iodschicht statt, der zu einer geringfügigen Verlängerung der I-I-Bindung in den I_2-Molekülen in $(Te_2)_2(I_2)$ (I-I:2.866Å) gegenüber denen

in elementarem Iod (I-I:2.715Å) [42] führt. Außer Iod wurde auch die Einlagerung von HI in den Strukturverband nachgewiesen. Im Vakuum bei Temperaturen zwischen 60°C und 100°C werden intercaliertes Iod und HI aus der Verbindung wieder freigesetzt. Aus den Tellurdoppelschichten entsteht dabei trigonales Te. Bei höhereren Temperaturen (T>100°C) treten in zunehmendem Maße Reaktionen zwischen den Te_2-Baueinheiten und den intercalierten I_2-Molekülen ein; es kommt zur Bildung unterschiedlicher Tellur-Iodverbindungen, nachgewiesen wurden TeI_2 (weiterer Zerfall zu I_2 und Te [58]), TeI_4 und TeI.

4. Anhang

4.1. Mikroheiztisch

Um die durch Erwärmung eingeleitete Transformation metastabiler Phasen im Raster-Elektronen-Mikroskop beobachten zu können, wurde ein Mikroheiztisch für Einkristalluntersuchungen entwickelt. Abb.4.1 zeigt den schematischen Aufbau dieses Bauteils. Als Unterlage für die Kristallproben dient ein Keramikplättchen, das in ein Aluminiumgehäuse eingebaut ist. Als Heizung wird ein Kohleschichtwiderstand (120 Ohm, flache Bauweise) verwendet, der bei angelegten Spannungen bis 12 V auf Temperaturen bis 190°C geheizt werden kann. Zur Temperaturmessung dient ein flaches Thermoelement (Fe/CuNi), das zwischen Keramikplättchen und Widerstand angeordnet ist. Zur Fixierung der Bauteile wird ein geeignet geformter Keramikfüllkörper verwendet (nicht eingezeichnet) wobei darauf zu achten ist, daß Widerstand, Thermoelement und Keramikplättchen in gutem Wärmekontakt miteinander stehen. Von unten wird der Heiztisch durch einen

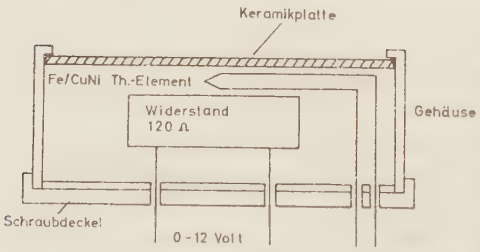


Abb. 4.1: Mikroheiztisch.

kleinen Schraubdeckel aus Aluminium verschlossen. Der Heiztisch hat einen Durchmesser von 15mm und wird anstelle des normalen Probenträgers verwendet.

4.2. Zur Röntgenstrukturanalyse

Ein Maß für die Güte der sich aus der Strukturanalyse ergebenden Modelle sind die Standardabweichungen der verfeinerten Parameter. Als weiteres Gütekriterium dient der R-Faktor. Er ist wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |(k|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)|}{\sum_{hkl} (k|F_o(hkl)|)}$$

bewichtet:

$$R_w = \left| \frac{\sum_{hkl} w(hkl)|(k|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)|^2}{\sum_{hkl} w(hkl)k^2|F_o(hkl)|^2} \right|^{1/2}$$

mit

$$1/w(hkl) = \sigma^2_{F_o(hkl)} + (c \cdot F_o(hkl))^2$$

Die Werte R und R_w werden für die beobachteten Reflexe ($F_o \geq 3.92\sigma_F$) und für alle Reflexe (R' , R_w') angegeben.
Mit den in den Atomparameter-Tabellen angegeben anisotropen Temperaturkoeffizienten erhält man den Exponentialterm des Temperaturfaktors:

$$\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + \ldots + U_{23}klb^*c^*)]$$

Der isotrope Temperaturkoeffizient ist wie folgt definiert:

$$U_{eq} = (1/3)(U_{11}a^{*2}a^2 + \ldots + U_{23}b^*c^*bc\cdot\cos\alpha)$$

Die **Tabelle der beobachteten Strukturamplituden von** $(Te_2)_2(I_2)$ kann beim

Fachinformationszentrum
Energie, Physik, Mathematik GmbH
D-7514 Eggenstein
Leopoldshafen 2

unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des

Zeitschriftenzitates angefordert werden:

CSD-Nummer : 51279
Autoren: Rüdiger Kniep und Heinz Jürgen Beister
Zeitschrift: Angew. Chem. **97** (1985) 399
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **24** (1985) 393
Titel: $(Te_2)_2(I_2)$ - eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung

Die Listen der beobachteten Strukturamplituden von β-,γ- und ε-TeI_4 sind im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf archiviert.

4.3. Rechenprogramme

E-XTL.....:Structure Determination System-
Version of November 1976
Syntex Analytical Instruments,
10040 Bubb Road, Cupertino, CA, USA

SHELXTL.....:Structure Determination System-
Revision 4 of August 1983
Nicolet Analytical Instruments,
Madison, WI, USA

AGL.....:K.F.Tebbe, Köln
Programm zur Berechnung von sin2Θ-Werten sowie zur Ausgleichsrechnung von Gitterkonstanten

LAZY-PULVERIX.:K.Yvon,W.Jeitschko & E.Parthe (1977)
A Programm to calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - Version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons - X, Université de Genève,Geneva,Switzerland

ORTEP II.....:C.K.Johnson (1976)
A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA

4.4 Literaturverzeichnis

[1] Kniep,R.,Rabenau,A.,Rau,H.
"Phase Relationships in the Te-TeI_4 System"
J. Less-Common Metals **35** (1974) 325

[2] Krebs,B.
"Chemie der Hauptgruppenelemente - Stand und Erwartung. Chalkogen-Halogenverbindungen - neue Ergebnisse und Perspektiven."
Nova Acta Leopoldina **59** (1985) 131

[3] Buss,B.,Krebs,B.
"The Crystal Structure of Tellurium Tetrachloride"
Inorg. Chem. **10** (1971) 2795

[4] Khodadad,P.
"Contribution a l'étude des tétrachlorure et tétrabromure de tellure"
Ann.Chim. **3/4** (1965) 83

[5] Shoemaker,C.B.,Abrahams,S.C.
"A note on the unit cells, space groups and structures of $SeCl_4$, $TeCl_4$ and $TeBr_4$"
Acta Crystallogr. **18** (1965) 296

[6] Krebs,B.,Paulat,V.
"Kristallstruktur des Tellurtetrajodids TeJ_4"
Acta Cryst. **B32** (1976) 1470

[7] Edwards,A.J.,Hewaidy,F.I.
"Fluoride Crystal Structures. Part IV. Tellurium Tetrafluoride"
J.Chem.Soc. **A** (1968) 2977

[8] Blackmore,W.R.,Abrahams,S.C.,Kalnajs,J.
"A Crystallographic Study of the Tellurium-Iodine System"
Acta Cryst. **9** (1956) 295

[9] Kniep,R.
"Subhalogenide des Tellurs"
Dissertation, Universität Braunschweig 1974

[10] Fernholt,L.,Haaland,A.,Volden,H.V.,Kniep,R.
"The Molecular Structure of Tellurium Dichloride, $TeCl_2$, determined by Gas Electron Diffraction"
J.Mol.Struct. **128** (1985) 29

[11] Kniep,R.,Rabenau,A.
"Subhalides of Tellurium"
Topics Curr. Chem. **111** (1983) 145

[12] Kniep,R.,Mootz,D.,Rabenau,A.
"Zur Kenntnis der Subhalogenide des Tellurs"
Z.anorg.allg.Chem. **422** (1976) 17

[13] Katryniok,D.
"Phasenbeziehungen und Reaktionen im Dreistoffsystem Zinn-Tellur-Iod sowie zur Kenntnis der Phase $H_2TeI_6 \cdot 6H_2O$"
Dissertation, Universität Düsseldorf 1978

[14] Kniep,R.,Mootz,D.
"Festkörperchemische Untersuchungen an binären Systemen - ein Fortgeschrittenenpraktikum am Beispiel des Systems Tellur/Iod"
Chem.Exp.Didakt. **1** (1975) 202

[15] Tillack,J.
"Gravimetrische Analyse von Halogeniden und Oxidhalogeniden nach der 'H-Rohr-Methode'"
Z.Anal.Chem. **239** (1968) 81

[16] Wyckhoff,R.W.G.
Crystal Structures, Second Edition, Vol.1
New York: John Wiley & Sons, Inc. , 1963

[17] Bärninghausen,H.
"Group-subgroup relations between space-groups: a useful tool in crystal chemistry."
match **9** (1980) 139

[18] Kniep,R.,Korte,L.,Mootz,D.
"Phasenbeziehungen im System Schwefel-Chlor sowie Kristallstrukturen von SCl_2 und SCl_4"
Z.Naturforsch. **39b** (1984) 305

[19] Kniep,R.,Korte,L.,Mootz,D.
"Kristallstruktur der stabilen Modifikation von $SeCl_4$"
Z.Naturforsch. **36b** (1981) 1660

[20] Korte,L.
"Beiträge zur Festkörper- und Strukturchemie von Schwefel- und Selenhalogeniden"
Dissertation, Universität Düsseldorf 1983

[21] Born,P.,Kniep,R.,Mootz,D.
"Phasenbeziehungen im System Se-Br und die Kristallstrukturen des dimorphen $SeBr_4$"
Z. Anorg. Allg. Chem. **451** (1979) 12

[22] Born,P.,Kniep,R.,Mootz,D.,Hein,M.,Krebs,B.
"Phasenbeziehungen im System Se-$SeCl_4$ und die Kristallstruktur einer metastabilen Modifikation von $SeCl_4$"
Z. Naturforsch. **36b** (1981) 1516

[23] Hoppe,R.
"Über Madelungfaktoren"
Angew.Chem. **78** (1966) 52
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **5** (1966) 95

[24] Hoppe,R.
"Die Koordinationszahl - ein 'anorganisches Chamäleon'"
Angew.Chem. **82** (1970) 7
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **9** (1970) 25

[25] Wald,D.
Persönliche Mitteilung (1986)

[26] Simon,A.
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen in festem Bromwasserstoff"
J.Appl.Cryst. **4** (1971) 138

[27] Beister,H.J.,Kniep,R.,Schaefer,A.
"Die Kristallstrukturen von vier metastabilen Modifikationen des TeI_4"
Z. Kristallogr. **174** (1986) 12

[28] Ibers,J.A.
"Crystal and Molecular Structure of Titanium (IV) Ethoxide"
Nature **197** (1963) 686

[29] Witters,R.D,Caughlan,C.N
"Crystal Structure of Monomethyltriethyl Titanate"
Nature **205** (1965) 1312

[30] Wright,D.A.,Williams,D.A.
"The Crystal and Molecular Structure of Titanium Tetramethoxide"
Acta Cryst. **B24** (1968) 1107

[31] Meijering,J.L.
"Phasenlehre, I. Einleitende Betrachtungen über Einstoff- und Zweistoffsysteme."
Philips Techn. Rundsch. **26** (1965) 114

[32] Ostwald,W.
"Grundriss der Allgemeinen Chemie",5.Auflage
Dresden-Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff, 1917

[33] Reski,H.D.
"Festkörper- und strukturchemische Untersuchungen in Systemen Arsen - Chalkogen - Halogen"
Dissertation, Universität Düsseldorf 1981

[34] Hansen,M.,Anderko,K.
"Constitution of binary alloys"
New York-Toronto-London: Wiley Interpress, 1958

[35] Shunk,F.A.
"Constitution of binary alloys,sec.suppl."
New York-St.Louis-San Francisco-London-Sydney-Toronto-Mexico-Panama: Wiley Interpress, 1969

[36] Albers,W.,Haas,C.
"Stöchiometrie, III. Die Bestimmung von Existenzgebieten"
Philips Techn. Rundsch. **5** (1969/70) 143

[37] Shin,S.H.,Bajaj,J,Moudy,L.A.,Cheung,D.T.
"Characterization of Te precipitates in CdTe crystals"
Appl.Phys.Lett. **43** (1983) 68

[38] A.Rabenau
"Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie"
Angew. Chem. **97** (1985) 1017
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **24** (1985) 1026

[39] A.Rabenau und Rau.H.
"Kristallzüchtung und Synthese unter hydrothermalen Bedingungen"
Philips Techn. Rundsch. **30** (1969) 53

[40] Kniep,R.,Beister,H.J.
"$(Te_2)_2(I_2)$ - eine ungewöhnliche Intercalations-verbindung"
Angew.Chem. **97** (1985) 399
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **24** (1985) 393

[41] Cherin,P.,Unger,P.
"Two-dimensional refinement of the crystal structure of tellurium"
Acta Cryst. **23** (1967) 670

[42] van Bolhuis,F.,Koster,P.B.,Migchelsen,T.
"Refinement of the crystal structure of iodine at 110°K"
Acta Cryst. **23** (1967) 90

[43] Gandolfi,G
"Discussion upon methods to obtain X-ray powder patterns from a single crystal"
Miner. Petrogr. Acta **13** (1967) 67

[44] Reimer,L.,Pfefferkorn,G.
Raster-Elektronenmikroskopie
Berlin-Heidelberg-New York: Springer Vlg., 1973

[45] A.Rabenau, H.Rau
"Über die Systeme Te-$TeCl_4$ und Te-$TeBr_4$"
Z.Anorg.Allg.Chem. **395** (1973) 273-279

[46] Grosse,P.,Winzer,K.
"Magnetoabsorptionsmessungen an Tellur"
Phys. Stat. Sol. **26** (1968) 139

[47] Berry,F.J.
Persönliche Mitteilung (1986)

[48] Takeda,M.,Greenwood,N.N.
"Tellurium-125 Mössbauer Spectra of Some Tellurium Subhalides"
J. Chem. Soc., Dalton (1976) 631

[49] Jones,C.H.W.,Mauguin,M.
"^{129}I Mössbauer spectra of the tellurium iodides"
J.Chem.Phys. **68** (1978) 3067

[50] Tremel,W.,Hoffmann,R.
"Tin Sulfide,$(Te_2)_2I_2$,and Related Compounds: Symmetry-Controlled Deformations in Solid-State Materials"
Inorg.Chem. **26** (1987) 118

[51] Yanagisawa,S.,Tashiro,M.,Anzai,S.
"Crystal Structure of Magnesium Ditelluride"
J.inorg.nucl.Chem. **31** (1969) 943

[52] Kjekshus,A.,Rakke,T.
"Preparations and Properties of Magnesium, Copper,Zinc and Cadmium Dichalkogenides"
Acta Chemica Scandinavica **A 33** (1979) 617

[53] Anzai,S.,Watanabe,K.,Iwama,M.,Morita,A.,Yanagisawa,S.
"Structural and Electrical Properties of $Mn_{1-x}Mg_xTe_2$"
Japan.J.Appl.Phys. **12** (1973) 1289

[54] Okada,O.
"Magnetic Susceptibilities of $Mg_{1-p}Mn_pTe_2$"
J.Phys.Soc.Jpn. **48** (1980) 391

[55] Kasai,N.,Nishihara,Y.,Ogawa,S.
"Mössbauer and X-Ray Study of $MnTe_2$"
J.Phys.Soc.Jpn. **51** (1982) 452

[56] Schröcke, Weiner
"Mineralogie"
Berlin-New York: de Gruyter, 1981

[57] Pauling,L.
"Die Natur der chemischen Bindung", 3.Auflage
Weinheim: Vlg.Chemie ,1976

[58] Burmeister,J.
"Crystal growth of tellurium by chemical transport"
Mater.Res. Bull. 6 (1971) 219

Inhaltsverzeichnis

II. Phasenbeziehungen im ternären System Ge-Te-I

1.	Einleitung	68
2.	Binäre Randschnitte (Literaturübersicht)	69
2.1.	System Ge-I	69
2.2.	System Te-I	70
2.3.	System Ge-Te (Mit einem Beitrag zu Phasengleichgewichten im Bereich um 50 Atom-% Te)	70
3.	Gehaltsschnitte des ternären Systems	73
3.1.	Quasibinäre Schnitte GeI_2- α-GeTe und GeI_4 - δ-TeI_4	73
3.2.	Pseudobinäre Schnitte GeI_4 - α-TeI, GeI_2-Te, GeI_4-Te und GeI_4 - γ-GeTe	75
4.	Ergebnisse und Diskussion	77
5.	Zur Kenntnis einer ternären Phase $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$	79
6.	Anhang	82
6.1.	Experimentelles und Präparatives	83
6.2.	Röntgenpulverdiagramme	85
6.3.	Literaturverzeichnis	87

1. Einleitung

Die **Chalkogenidhalogenide des Germaniums** (Phasen der Systeme Ge-VI-VII mit VI=S,Se,Te und VII=Cl,Br,I) wurden bisher kaum untersucht. Als **kristalline Phasen** sind lediglich $Ge_4S_6Br_4$, $Ge_4S_6I_4$ und $Ge_4Se_6I_4$ bekannt (isotyp; Strukturen mit adamantanartigen Molekülen) [1,2,3]. $Si_4S_6Br_4$ ist isotyp zu dieser Gruppe von Verbindungen [4]. In [5] sind Hinweise auf die Existenz zweier weiterer Modifikationen von $Ge_4Se_6I_4$ enthalten. Die **Glasbildung** wurde in den genannten Systemen besser untersucht: Ge-S-Br [6],Ge-S-I [6,7],Ge-Se-Br [6] und Ge-Se-I [6,8]. Diese Untersuchungen führten zur - allerdings nicht gesicherten - Annahme der Existenz folgender ternärer Verbindungen: $GeSBr_2$, $GeSeBr_2$, $GeSI_2$, $Ge_2S_3I_2$, $GeSeI_2$, $Ge_2Se_3I_2$ [6,8]. Nach Untersuchung der **Phasenbeziehungen in den Systemen Ge-S-I** [9] und **Ge-Se-I** [5] liegen sichere Hinweise auf unter Gleichgewichtsbedingungen auftretende intermediäre Phasen nicht vor. Das **ternäre System Ge-Te-I** ist bisher nur auf Glasbildungsbereiche untersucht worden [10,11]. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Phasenbeziehungen im System Ge-Te-I zu klären. Hierzu wurden ausgewählte Schnitte zwischen Randkomponenten (Elemente und binäre Phasen, siehe Abb.1.1) nach Gleichgewichtseinstellung thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht.

Abb. 1.1: Das ternäre System Ge-Te-I. Die Abbildung zeigt die binären Randphasen und den Glasbildungsbereich [10,11].

2. Binäre Randschnitte (Literaturübersicht)

2.1. System Ge - I

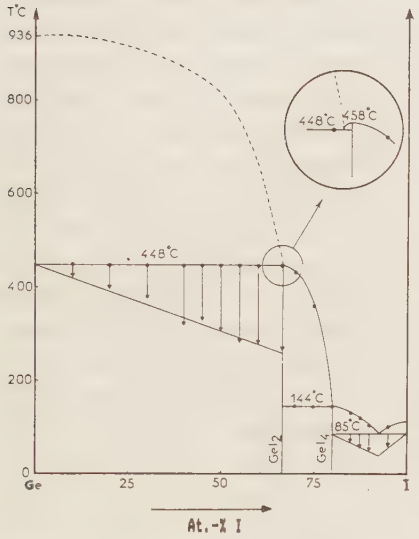


Abb. 2.1: Das binäre System Ge-I [12].

Das binäre System Ge-I (Abb. 2.1) enthält die zwei Verbindungen GeI_2 (T_m= 458°C, kongruent) und GeI_4 (T_m=144°C, Grenzfall zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzen). Eutektika befinden sich bei 448°C (dicht an GeI_2) und 85°C (92.5 Atom-% Iod). Die Peritektikale / Eutektikale des Teilsystems GeI_2-GeI_4 liegt bei 144°C [12]. **GeI_2** kristallisiert in einer Oktaederschichtstruktur vom 2H-CdI_2-Typ: Raumgruppe $P\bar{3}m1$; a=4.13Å, c=6.79Å; Z=1 [13]. In [14] werden die Gitterkonstanten mit a=4.245(5)Å und c=6.837(7)Å bestimmt. In **GeI_4** sind die Iodatome kubisch dichtest gepackt, mit Germanium in einem Achtel der Tetraederlücken .GeI_4 (Raumgruppe Pa3; a=12.040Å, Z=8 [15]) ist isomorph mit SnI_4 [16,17]. In [18] wird erstmals ein metastabiles Germaniumsubiodid **$Ge_{4.06}I$** beschrieben,das durch rasche thermische Zersetzung von GeI_2 bei 387°C bzw. durch chemischen Transport als schwarzes feinkristallines Pulver erhalten wird.Die Verbindung besitzt Clathratstruktur (Raumgruppe Pm3n,a=10.814(3)Å,Z=1 ($Ge_{43.33}I_{10.67}$)). Der Strukturverband wird aus einem kovalent gebundenen E_{46}-Gerüst (43.33 Ge,2.67 I (als I^{3+}),statistische Verteilung von Ge und I auf einer Punktlage) aufgebaut, in dessen Kavernen acht I^--Ionen eingeschlossen sind [18].

2.2 System Te - I

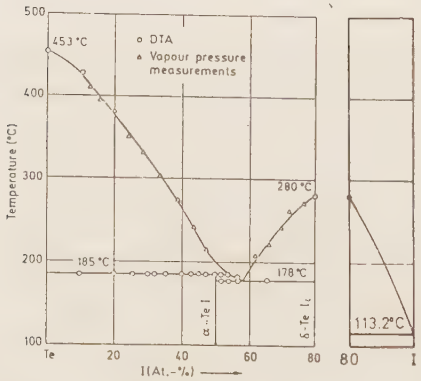


Abb. 2.2: Das binäre System Te-I [19,20].

Im System Te-I (Abb.2.2) existieren zwei thermodynamisch stabile intermediäre Phasen: α-TeI (T_m=185°C, inkongruent) und δ-TeI_4 (T_m=280°C, kongruent). Das System zeigt zwei Eutektika, die bei 178°C und 58 Atom% Iod, sowie bei 113.2°C und 99 Atom-% Iod liegen [19,20]. Neben den thermodynamisch stabilen Phasen existieren im System mehrere metastabile Phasen : ß-TeI und Te_2I [19] sowie $(Te_2)_2I_2$, α, ß, γ, ε-TeI_4 (siehe Teil I dieser Arbeit).

2.3 System Ge - Te
(Mit einem Beitrag zu Phasengleichgewichten im Bereich um 50 Atom-%Te)

Nach ersten Untersuchungen im binären System Ge-Te ist GeTe die einzige intermediäre Phase [21]. In [22] werden bereits drei Modifikationen von GeTe erwähnt: eine kubische Hochtemperaturphase (ß-GeTe) vom NaCl-Typ (B1), eine rhomboedrisch verzerrte Tieftemperaturphase (α-GeTe) analog mit einer dem grauen Arsen (A7) entsprechenden Struktur und eine weitere "komplizierter verzerrte Phase" bei Tellurgehalten größer 50 Atom-%. Erneute Untersuchungen des Phasengleichgewichts ([23],[24],[25], [26],[27],[28],[29]) im Bereich der Verbindung GeTe bestätigen die Existenz von insgesamt 3 verschiedenen Phasen. Die verschiedenen Phasen werden wie folgt charakterisiert : α-GeTe ist rhomboedrisch (R3m) mit den Zellparametern a=5.996Å, α=88.18° [30]. Neuere Untersuchungen: a=5.986Å und α=88.35° (bei Raumtemperatur) [31].

Der Homogenitätsbereich von α-GeTe wird in [29] mit 50.1 - 50.6 Atom-% Te beschrieben (280°C). Die Hochtemperaturphase ß-GeTe ist kubisch (Fm3m) mit a=5.998 Å (dicht oberhalb der Temperatur der Phasenumwandlung) [31]. Der Übergang von der kubischen ß-Phase zur ferroelektrischen α-Phase wird durch das soft-mode Verhalten eines TO-Phonons im Zentrum der Brillouin-Zone verursacht, das zu einer Verzerrung in [111]-Richtung und dem Abbau des Inversionszentrums führt (Polarisierung in Richtung [111]) [31]. Die Hochtemperaturphase ß-GeTe schmilzt bei 724°C (Grenzfall zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzen [32]). Die Zusammensetzung bei dieser Temperatur wird mit 49.8 Atom-% Te angegeben. Für die zur Ge-reichen Seite gerichtete Soliduslinie wird ein retrograder Verlauf diskutiert, der zur Ausscheidung von Ge und damit zu erhöhter Leerstellenkonzentration führt [32]. Als weitere Phase im System Ge-Te wird eine Überstrukturphase γ-GeTe (Subzelle a=11.76Å, b=4.15Å, c=4.36Å ; Raumgruppe Pnma; Strukturverwandtschaft zu GeS [25,28]) aufgeführt, mit einem Homogenitätsbereich 50.6-51.5 Atom-% Te und peritektoidem Zerfall unterhalb 380°C [28]. Neben den im System unter Gleichgewichtsbedingungen enthaltenen Phasen werden weitere (metastabile) binäre Germaniumtelluride beschrieben: Eine orthorhombische Phase (Pnma,a=10.95Å,b=4.03Å,c=4.45Å) wurde durch Kristallisation von amorphem GeTe unter hohem Druck erhalten [33]. Ge_2Te_3 wurde bei Elektronenbeugungsuntersuchungen an sublimiertem Material entdeckt (Raumgruppe $P\bar{3}m1$;a=4.32Å, c=53.0Å [34]). In Richtung [001] besteht Identität erst nach 18 dichtestgepackten Te-Schichten mit den Ge-Atome in einem Teil der Oktaederlücken [34]. Eine weitere Phase der Zusammensetzung $GeTe_2$ wird ohne weitere Charakterisierung nur erwähnt [34,35]. In [36] wird von einer Phase der angenommenen Zusammensetzung $GeTe_4$ berichtet, die bei 180°C aus Mischungen dieser Zusammensetzung erhalten wurde. Oberhalb von 240°C konnte die Phase nicht mehr nachgewiesen werden. Röntgenpulveraufnahmen führten zu einer kubischen Elementarzelle mit a=11.09Å und Z=8. Es wird angenommen, daß

Tellur in einer fcc-Anordnung vorliegt und Ge ein Viertel der Oktaederlücken besetzt. Kristallisation von Gläsern der Zusammensetzung $Ge_x Te_{1-x}$ mit $0.15 \leq x \leq 0.28$ unter Drücken bis 8GPa führt ebenfalls zu $GeTe_4$ mit der bereits diskutierten Zelle [37].

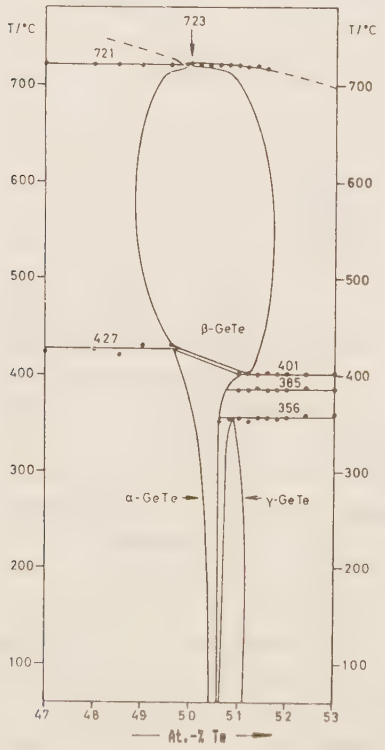


Abb. 2.3: Das binäre System Ge-Te nach eigenen Untersuchungen. Im Bereich um 50 At.-% Te existieren 3 Modifikationen von GeTe.

Um zu gesicherten Aussagen über die Randkomponente GeTe zu kommen, wurden **eigene Untersuchungen (Neubestimmung des Systems Ge-Te mit DTA und Röntgenpulvermethoden im Bereich um 50 Atom-% Te)** durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb.2.3 dargestellt. Bei Tellurgehalten <50.4 Atom-% werden im Röntgenpulverdiagramm Ge und α-GeTe nebeneinander beobachtet. Der Existenzbereich der Phase α-GeTe liegt bei Raumtemperatur zwischen 50.4 und 50.6 Atom-% Te. Zwischen 50.6 und 51.1 Atom-% Te werden zusätzliche (schwache) Linien im Röntgenpulverdiagramm beobachtet, die weder Ge noch Te zuzuordnen sind (Kap.6.2.) (Das Röntgenpulverdiagramm einer aus der Schmelze durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff abgeschreckten Probe (51.0 Atom-% Te) zeigt nur α-GeTe). Bei Tellurgehalten größer 51.1 Atom-% sind zusätzlich die Linien von Tellur zu beobachten. Proben mit Tellurgehalten größer 50.6 Atom-% zeigten bei DTA-Messungen einen endothermen Effekt bei 356°C. Die Versuche führen zu der Schlußfolgerung, daß es bei Temperaturen unterhalb von

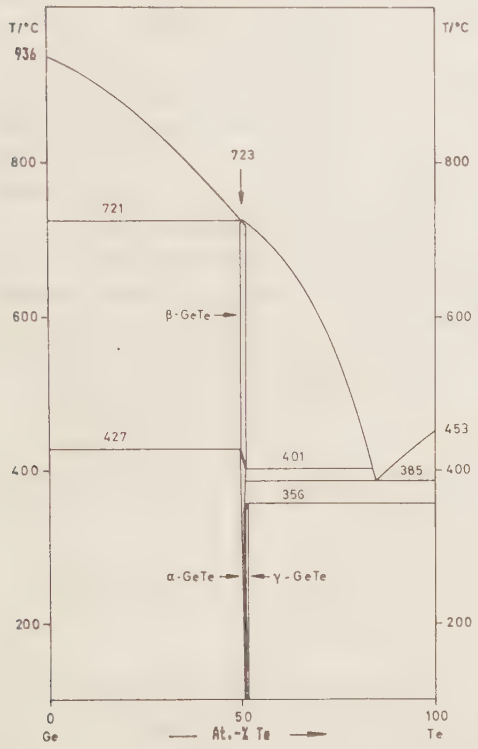


Abb. 2.4: Gesamtansicht des Systems Ge-Te auf der Grundlage eigener Untersuchungen. Die Lage des eutektischen Punktes und der Verlauf der Liquiduskurve nach [21,25].

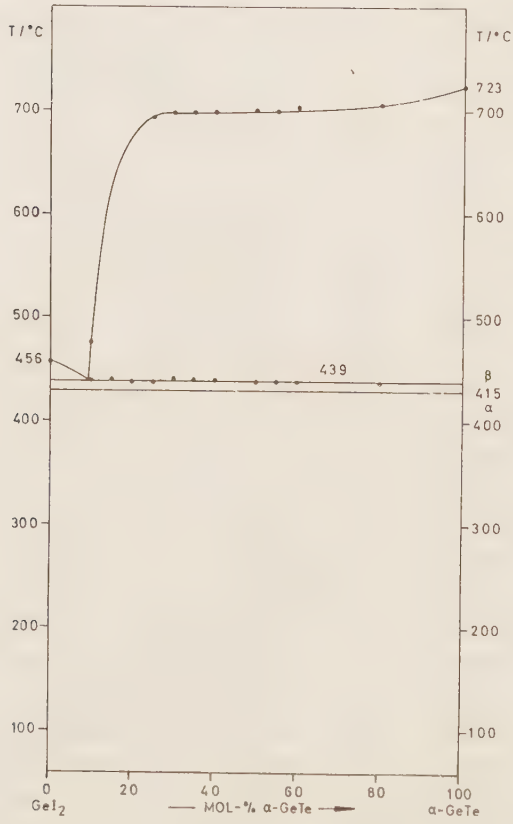
356°C neben α-GeTe eine weitere thermodynamisch stabile Modifikation von GeTe gibt (γ-GeTe), die bei 356°C peritektoid zerfällt [28,29]. Zwischen 401°C und 427°C findet die Umwandlung der α-Phase in ß-GeTe statt. ß-GeTe schmilzt kongruent bei 723°C. Die Umwandlung α/ß-GeTe wird im Konzentrationsbereich der reinen Phasen thermoanalytisch nicht gemessen (durch den zwischen α- und ß-GeTe liegenden Zweiphasenraum, findet die Umwandlung in einem Temperaturintervall statt, der thermische Effekt wird unscharf). Für das Gesamtsystem Ge-Te ergibt sich eine Darstellung gemäß Abb. 2.4.

3. Gehaltsschnitte des ternären Systems

3.1. Quasibinäre Schnitte

GeI_2 - α-GeTe und GeI_4 - δ-TeI_4

Das **System GeI_2 - α-GeTe** ist einfach eutektisch (Abb. 3.1). Der eutektische Punkt liegt bei 439°C und 10 Mol-% α-GeTe. Die Phasenumwandlung von α-GeTe nach ß-GeTe bei 415°C ist im System Ge-Te für Proben der Zusammensetzung 49.6 Atom-% -



50.6 Atom-% Te mit DTA-Methoden nicht eindeutig zu erkennen. Die Umwandlungstemperatur von 415°C (α-GeTe, 50.4 Atom-% Te) wurde dem System Ge-Te entnommen (Abb. 2.3). Das System GeI_4 -δ-TeI_4 ist einfach eutektisch mit einem eutektischen Punkt bei 134°C und 12 Mol-% δ-TeI_4 (Abb.3.2).

Abb. 3.1: Das System GeI_2- α-GeTe ist quasibinär und einfach eutektisch.

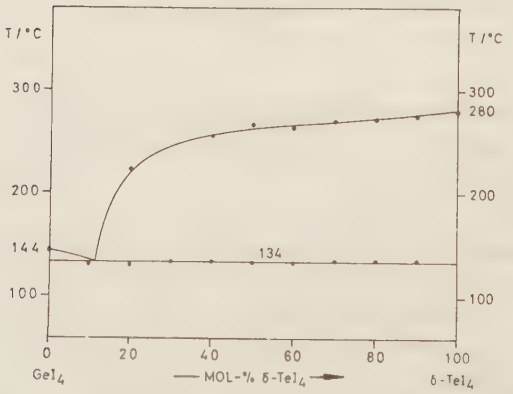


Abb. 3.2: Das System GeI_4- δ-TeI_4 ist quasibinär und einfach eutektisch.

3.2. Pseudobinäre Schnitte
GeI_4 - α-TeI, GeI_2-Te, GeI_4-Te und GeI_4 - γ-GeTe

Der peritektische Zerfall der Randkomponente α-TeI hat im ternären System einen ternären peritektischen Punkt zur Folge [38]. Das damit verbundene (nonvariante) Übergangsgleichgewicht ist durch die Vierphasenreaktion

$$(GeI_4) + (\alpha\text{-TeI}) \rightleftharpoons (Te) + l$$

gegeben. Die zugehörige Temperatur beträgt 142°C (Abb.3.3). Unterhalb dieser Temperatur ist das System quasibinär.

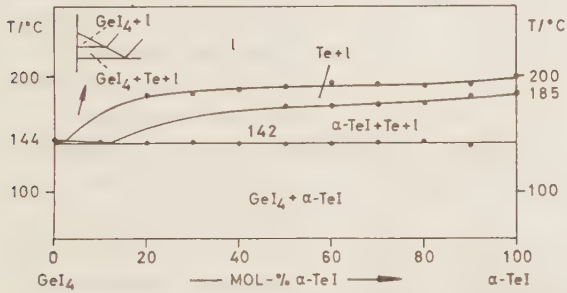


Abb. 3.3: Das System GeI_4 - α-TeI ist für T<142°C quasibinär.

Der **Schnitt GeI_2-Te** verhält sich unterhalb von 274°C quasibinär. Bei 274°C findet die Vierphasenreaktion

$$(GeI_2) + (Te) \rightleftharpoons (GeTe) + l$$

statt. Bei dieser Reaktion wird zunächst α-GeTe gebildet. Die Bildung von γ-GeTe wird unter den angewendeten Meßbedingungen nicht beobachtet, da die Einstellung des Gleichgewichts offenbar zu langsam verläuft. Abb.3.4 entspricht daher oberhalb von 274°C nicht sicher der thermodynamischen Gleichgewichtssituation.Ebenso wurde die Umwandlung α/ß-GeTe thermoanalytisch nicht gemessen und in der Abb. 3.4 damit nicht berücksichtigt. Die Messungen an diesem System wurden durch zusätzliche Glasbildung erschwert. Nach Aufschmelzen, Homogenisieren und Abschrecken der Proben in flüssigem Stickstoff waren die Proben ab 35 Atom-% Te zu höheren Te-Gehalten hin stark verglast. Die entstehenden schwarzen (in dünnen Schichten roten) Gläser kristallisierten bei einer Temperatur

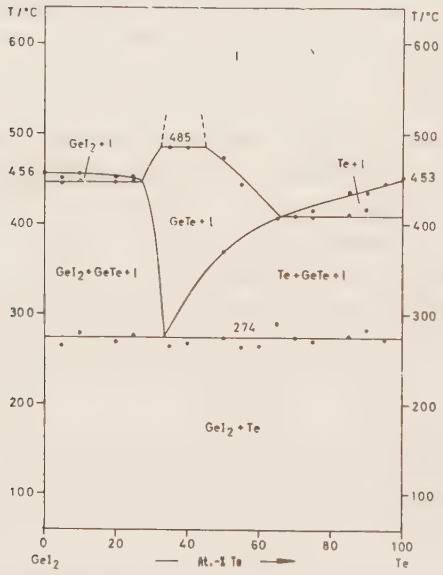


Abb. 3.4: System GeI_2-Te. (Quasibinär für T<274°C). In der Darstellung sind die Phasenumwandlungen von GeTe nicht berücksichtigt. Weitere Erläuterungen im Text.

von 180°C innerhalb von 3 Wochen. Die stabilsten Gläser wurden bei Te-Gehalten von ca. 60 Atom-% beobachtet. Ihre Entglasung führt nicht unmittelbar zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand, da zunächst GeTe auskristallisiert und eine GeI_4-reiche Schmelze verbleibt. Um weitere Abreaktion dieser Komponenten zu erreichen, müssen die Proben 5 Monate bei 220°C angelassen werden. Die starke Streuung der Meßwerte in Abb. 3.4 ist ein Indiz für die nach dieser Vorbehandlung nur bedingte Homogenität der Proben . Bei Temperaturen niedriger als 274°C liegen GeI_2 und Te nebeneinander vor. Zur Absicherung dieser Aussage wurden Mischungen aus GeI_2 und Te ohne vorheriges Aufschmelzen und Equilibrisieren mit DTA untersucht. Die so erhaltenen Messungen führten zum gleichen Ergebnis.

Der Schnitt GeI_4 - Te ist bei Temperaturen unterhalb 138°C quasibinär . Die Temperatur von 138°C kennzeichnet einen ternären Übergangspunkt, dem das Vierphasengleichgewicht

$$(GeI_4) + (Te) \rightleftharpoons (\alpha\text{-TeI}) + l$$

zuzuordnen ist. Das System zeigt außerdem bei 426°C eine Monotektikale, die sich zur tellurreichen Seite erstreckt, beginnend bei einer Probenzusammensetzung von 35 Atom-% Te. Auf eine nähere Darstellung dieses sehr komplexen Schnittes wird verzichtet, da kein Modellschnitt abgeleitet werden konnte, der mit den Meßpunkten in befriedigenden Einklang

hätte gebracht werden können. Aus dem gleichen Grund wird auch auf eine vollständige Darstellung des Schnittes **GeI_4- γ-GeTe** verzichtet. Zwischen 0 und 50 Mol-% γ-GeTe wird auf diesem Schnitt bei 128°C ein endothermer Effekt beobachtet, dem das ternäre eutektische Gleichgewicht

$$(Te) + (GeI_4) + (GeI_2) \rightleftharpoons l$$

zuzuordnen ist. Bei 485°C wird auf der GeTe - reichen Seite eine Monotektikale beobachtet (40-100 Mol-% GeTe). Entmischung im flüssigen Zustand wurde auch visuell bestätigt.

4. Ergebnisse und Diskussion

In Abb.4.1 ist ein isothermer Schnitt durch das ternäre System Ge-Te-I für T=20°C dargestellt, wie er sich aus den in

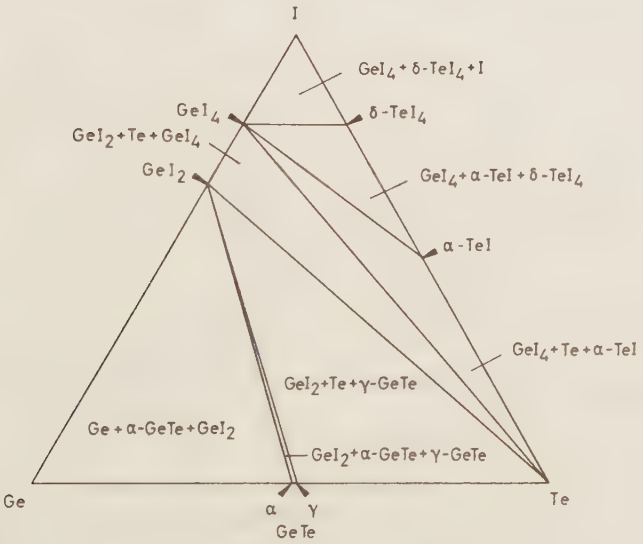


Abb. 4.1: System Ge-Te-I; isothermer Schnitt T=20°C.

dieser Arbeit durchgeführten Messungen ergibt. Eine thermodynamisch stabile, intermediäre Phase wurde nicht beobachtet. Die Lage der univarianten Felder ist analog zum System Sn-Te-I (Abb.4.2) [19,39]. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen beiden Systemen liegt in den Reaktionen der Zinn- bzw. Germaniumiodide mit Tellur. Die Systeme SnI_2-Te und SnI_4-Te sind quasibinär und einfach eutektisch [39]. Die Systeme GeI_2-Te und GeI_4-Te sind hingegen pseudobinär. Das Redoxverhalten der Randkomponenten führt zu folgenden Vierphasengleichgewichten:

$$(GeI_2) + (Te) \rightleftharpoons (\gamma\text{-GeTe}) + l \qquad (T=274°C)$$

$$(GeI_4) + (Te) \rightleftharpoons (\alpha\text{-TeI}) + l \qquad (T=138°C)$$

Im System Ge-Te-I sind nur die Gehaltsschnitte GeI_2- α-GeTe und GeI_4- δ-TeI_4 quasibinär (die analogen Schnitte sind im System Sn-Te-I ebenfalls quasibinär [39]). Ein Vergleich der Systeme Ge-Te-I und Sn-Te-I ist wegen der Ähnlichkeit der binären Randschnitte Ge-Te/Sn-Te (abgesehen von der Phasenvielfalt von GeTe) und Ge-I/Sn-I gut möglich. Die ternären Systeme Ge-Se-I [5] und Ge-S-I [9] haben hingegen binäre Randschnitte, die sich von den entsprechenden Tellursystemen grundlegend unterscheiden. Die Systeme S-I und Se-I sind einfach eutektisch (ohne Verbindungen) [40]. In den Systemen Ge-S [41] und Ge-Se [42] existieren neben GeS [43] und GeSe [44,45] auch GeS_2 [46,47] und $GeSe_2$ [48,49], z.T. mit mehreren Modifikationen. Abb. 4.3 zeigt das ternäre System Ge-S-I mit den bei Raumtemperatur quasibinären Schnitten [9]. Wegen des ausgedehnten Glasbereichs ist das System noch nicht vollständig untersucht. Bei höheren Temperaturen sind alle ternären

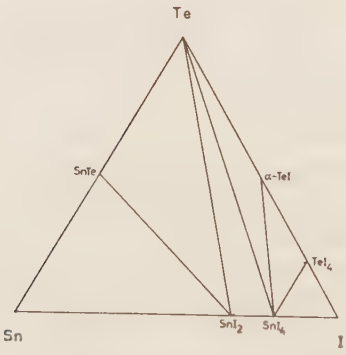


Abb. 4.2: System Sn-Te-I [39]; isothermer Schnitt T=20°C.

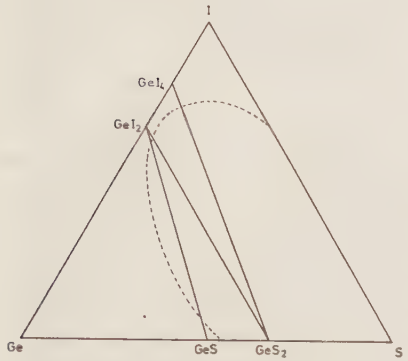


Abb. 4.3: System Ge-S-I [9]. Der Glasbildungsbereich ist umrandet.

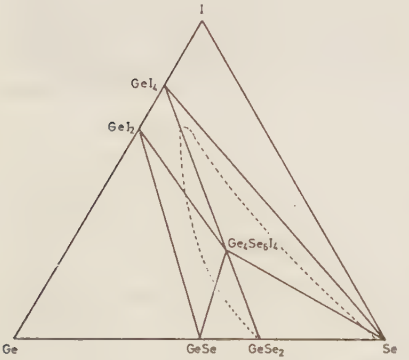


Abb. 4.4: System Ge-Se-I [5]; isothermer Schnitt T=20°C. Der Glasbildungsbereich ist umrandet.

Gehaltsschnitte (soweit bekannt) pseudobinär [9]. Abb. 4.4 zeigt den isothermen Schnitt (T=20°C) des ternären Systems Ge-Se-I [5] mit den zugehörigen univarianten Feldern. Nur der Gehaltsschnitt GeI_4-Se ist quasibinär. Die anderen Schnitte sind (bei höheren Temperaturen) pseudobinär [5]. Im System Ge-Se-I gibt es Hinweise auf verschiedene Modifikationen von $Ge_4Se_6I_4$ [5], nicht identisch mit der in [3] beschriebenen Modifikation. Wegen der starken Glasbildung im System Ge-Se-I ist die Darstellung in Abb.4.4 nicht völlig gesichert. Zum Schnitt GeI_2-Se wurden eigene Versuche durchgeführt. Mischungen aus GeI_2 und Se im molaren Verhältnis 2:1 zeigten eine bei ca.170°C einsetzende exotherme Reaktion. Als Reaktionsprodukt bildete sich ein orangerotes Glas. Ein Vierphasengleichgewicht wie im analogen Tellursystem wurde nicht gefunden.

5. Zur Kenntnis einer ternären Phase $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$

Durch Aufschmelzen stöchiometrischer Mengen der Elemente in evakuierten Quarzampullen bei 700°C und Abschrecken in

flüssigem Stickstoff wurde zunächst ein Glas der Zusammensetzung $GeTeI_2$ hergestellt. Das so erhaltene Produkt wurde ca. 6 Wochen bei 220°C getempert und enthielt die Phasen GeI_2 und Te (siehe Phasenbeziehungen in Kap 3.2). Isomorphe GeI_2-Kristalle waren als drei- und sechsseitiger Prismen ausgebildet mit gelber bis orangegelber Färbung. Daneben traten auch dunkel bis schwarz gefärbte drei- und sechsseitige Prismen auf, zum Teil mit abgestumpften Pyramidenflächen, seltener zu Nadeln elongiert. Diese Kristalle waren - wie auch GeI_2 - sehr gut parallel zur Basisfläche spaltbar, erwiesen sich aber als deutlich härter und an feuchter Luft hydrolyseempfindlicher. Energiedispersive Röntgenanalysen wiesen einen Te-Gehalt von $\leq$5 Atom-% Te aus. An einigen Kristallen waren gelbe und schwarze Kristallbereiche zonar zusammengewachsen . Im Rasterelektronenmikroskop war der zonare Aufbau am Materialkontrast erkennbar (Abb.5.1). Die (konzentrischen) sechseckigen Zonen sind scharf gegeneinander abgegrenzt.Von einem der schwarzen hexagonal-prismatischen Kristalle wurde eine Kristallscheibe abgespalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer ($P2_1$,Syntex) untersucht. Es wurde eine hexagonale Metrik und Laue-Gruppe (6/mmm) gefunden und das Auslöschungsgesetz "hhl vorhanden für l=2n". Die Gitterparameter entsprachen denen des GeI_2 [14] (siehe Kap.2.1), allerdings mit verdoppelter c-Achse (siehe Tab.5.1). Die Phasierung erfolgte mit den Lageparametern von 4H-CdI_2 [50]. Das Modell konnte bis zur Konvergenz verfeinert werden (R=0.073). Tab.5.1 zeigt eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten sowie Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur.

Germanium besetzt in dieser Struktur nicht genau die Zentren der Oktaederlücke, sondern ist zum I(1) hin verschoben. In der damit resultierenden (3+3)-Koordination betragen die Bindungsabstände Ge-I(1) 2.995(4)Å und Ge-I(2) 3.035(4)Å. Der kürzeste Abstand I(1)...I(2) zwischen den Iodschichten beträgt 4.155(8)Å. Weitere schwarze Kristalle wurden mit Filmmethoden untersucht, zeigten jedoch stets nur die kurze c-Achse (6.84Å) von GeI_2 [14]. In Röntgenpulveraufnahmen

Abb. 5.1: Kristall der ternären Phase $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$. Die helleren Stellen im Innenbereich des Kristalls bestehen aus (gelbem) GeI_2, die dunkleren Stellen entsprechen der ternären Phase. Der zonare Aufbau des Kristalls wird am Materialkontrast deutlich. Die kleinen "Löcher" in dem Kristall wurden durch den Röntgenmikroanalysator verursacht. Die Skizze verdeutlicht die wesentlichen Details.

Tab.5.1: Kristallographische Daten von $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$ ($x \leq 0.05$) und Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur

Kristallsystem:	hexagonal
Raumgruppe:	$P6_3mc$
Gitterparameter:	a = 4.245(2)Å, c = 13.734(4)Å
Zellvolumen:	V = 214.3(1)Å3
Zahl der Formeleinheiten:	Z = 2
Dichte:	dx= 3.09 mg/mm^3
$\mu(Mo_{K\alpha})$	210.9 cm^{-1}
$2\Theta_{max}$	90°
Reflexe (beob./gesamt):	341/389
Bewichtung g :	0.00006
R/R' :	0.073/0.089
R_w/R_w' :	0.070/0.089

(Fortsetzung von Tab. 5.1)
Atomkoordinaten und thermische Parameter:

Atom	Punktlage	x	y	z	Besetzungsfaktor SOF	Ueq
Ge	2b	0.3333	0.6667	0.0	0.16667	0.0237(8)
I(1)	2b	0.3333	0.6667	0.3746(4)	0.16667	0.0165(3)
I(2)	2a	0.0	0.0	0.6310(4)	0.16667	0.0169(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge	0.0200(9)	0.0200(9)	0.0310(14)	0.0	0.0	0.0100(4)
I(1)	0.0159(4)	0.0159(4)	0.0178(6)	0.0	0.0	0.0080(2)
I(2)	0.0158(4)	0.0158(4)	0.0191(7)	0.0	0.0	0.0079(2)

getemperter Proben (Zusammensetzungen $GeTeI_2$ und GeTeI) war jedoch die Anwesenheit einer geringen Menge der strukturanalysierten Phase festzustellen. (Röntgenpulverdiagramm siehe Kap.6.2). Die ternäre, im 4H-CdI_2-Typ kristallisierende Phase ist gegen mechanische Beanspruchung wie z.B. Mörsern empfindlich. Pulverdiffraktogramme sehr fein gemörserter Proben zeigen die Linien dieser Phase nicht mehr, im Gegensatz zu nur grob gepulverten Proben.
Die Untersuchungen führen zu der Schlußfolgerung, daß mindestens zwei verschiedene Modifikationen einer gemischtvalenten Verbindung $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$ ($x \leq 0.5$) existieren. Eine der beiden Phasen ist isotyp zu 2H-CdI_2 bzw. GeI_2 (von GeI_2 ist nur eine Modifikation bekannt), die andere ist isotyp zu 4H-CdI_2. Es ist anzunehmen, daß die Verbindungen Substitutionsmischkristalle (diadocher Ersatz $I \leftrightarrow Te$) bilden. Zum Nachweis der damit verbundenen Änderung des Oxidationszustandes von Germanium ($Ge^{II} \leftrightarrow Ge^{IV}$) wird man photoelektronenspektroskopische Untersuchungen durchführen müssen.

6. Anhang

Zur Röntgenstrukturanalyse siehe Teil I Kap.4.2 und 4.3. Die Liste der beobachteten Strukturamplituden von $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$ ist im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf archiviert.

6.1. Experimentelles und Präparatives

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung beruhen zum größten Teil auf DTA-Experimenten [51], verbunden mit Röntgenpulverunteruchungen (Guinier- und Guinier-Simon-Technik [52]). Zur Vorbereitung der Proben wurden Mischungen (2-5g) der jeweiligen Randkomponenten in Quarzglasampullen eingewogen, und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff am Vakuum zugeschmolzen. Homogenisieren erfolgte durch Erwärmung über die Liquidustemperaturen, Schütteln und Abschrecken in flüssigem Stickstoff. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben (je nach System) 2 Wochen bis 5 Monate bei Temperaturen unterhalb des ersten in DTA zu messenden endothermen Effektes getempert. Die Homogenität der angelassenen Proben war in einigen Fällen nicht sehr gut, da Separation bei der Entglasung und auch Sublimation von GeI_2 und GeI_4 auftrat. Die Überprüfung der Phasenzusammensetzung erfolgte mit Röntgenpulvermethoden (vgl. Kap.6.2.).

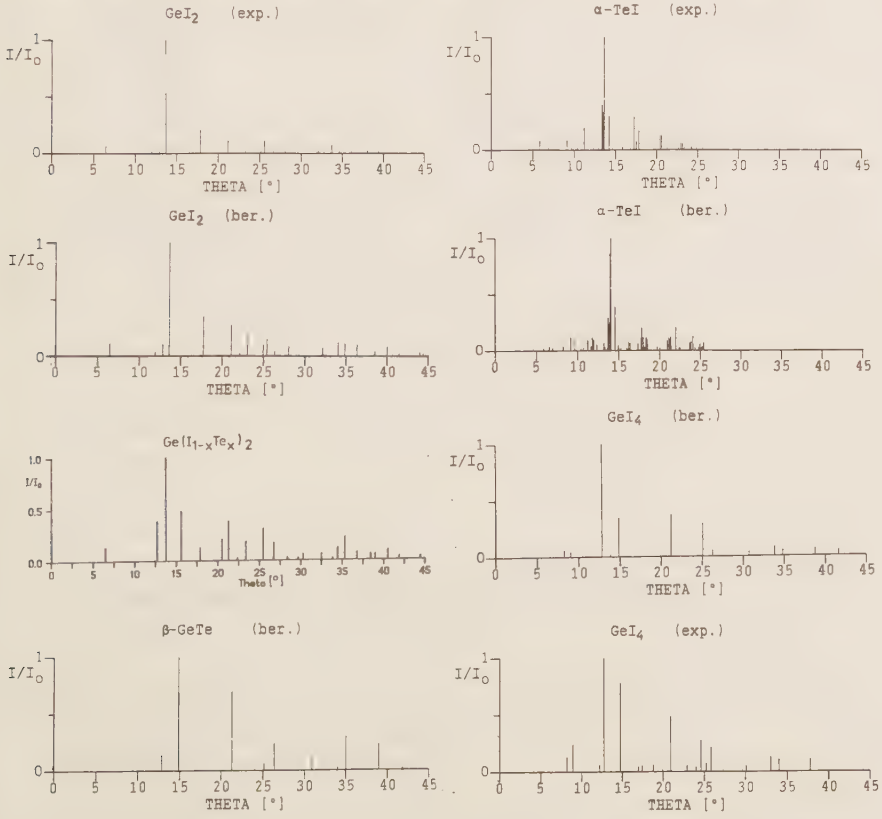
Zur **Darstellung von GeI_2** werden stöchiometrische Mengen Germanium (Ventron,m6n+) und Iod (Merck,DAB 7,doppelt sublimiert) in einer evakuierten Quarzampulle zunächst auf 120°C erhitzt und nach 10 h langsam (5 h)auf 600°C aufgeheizt. Nach 3 Tagen läßt man den Ampulleninhalt abkühlen und reinigt das erhaltene Rohprodukt (als Verunreinigungen treten GeI_4 und Ge auf) durch Kristallzucht nach dem Bridgmanverfahren. Die auf diese Weise erhaltenen klaren Einkristalle (10-20g) sind hellgelb mit ausgeprägter Schichtenspaltbarkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei 456°C. (Schmelzpunkt nach [12]: 458°C , vgl. Abb.2.1). Das Röntgenpulverdiagramm stimmt mit dem aus der Struktur berechneten Diagramm überein [13]. Zur **Darstellung von GeI_4** werden stöchiometrische Mengen Germanium (Ventron,m6n+) und Iod (Merck,DAB 7,doppelt sublimiert) in einer evakuierten Glasampulle auf 120°C erhitzt und nach 10 h auf 300°C aufgeheizt. Nach 3 Tagen läßt man die Ampulle abkühlen . Die erhaltene polykristalline Substanz wird durch Kristallzucht nach dem Bridgmanverfahren in klare orangerote spröde Ein-

kristalle (10-20g) überführt.(Schmelzpunkt 144°C,in Übereinstimmung mit [12].Das Röntgenpulverdiagramm (S.85) stimmt mit dem aus der Struktur [16,17] berechneten Diagramm nicht gut überein. Die **Darstellung von α-GeTe und γ-GeTe** erfolgt durch Aufschmelzen von Mischungen aus Te (Ventron,M5N8;T5N+) und Ge (Ventron,m6n+) (α-GeTe: 50.4-50.6 Atom-% Te, γ-GeTe: 50.8-51.0 Atom-% Te; siehe Abb.2.3) in evakuierten Quarzampullen bei 1000°C. Die Schmelze wird 12 h bei dieser Temperatur belassen, zur Homogenisierung mehrmals geschüttelt und dann in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Das abgeschreckte Produkt wird ca. 18 Tage bei 300°C angelassen. Zur Überprüfung der Phasenzusammensetzung wird ein Röntgenpulverdiagramm angefertigt. Die **Darstellung von α-GeTe** kann auch durch Reaktion von GeI_2 mit Te bei Temperaturen über 274°C erfolgen (vgl.Kap.3.2,Abb.3.4) ($2GeI_2 + Te \rightarrow \alpha\text{-GeTe} + GeI_4$): GeI_2 und Te werden (im molaren Verhältnis 2:1) in feinpulverisierter Form in eine ca. 15 cm lange Duranglasampulle eingefüllt, diese evakuiert und (unter Kühlung des Inhalts) zugeschmolzen. Das gut gemischte Pulver wird im unteren Teil der Ampulle auf 300°C erwärmt. Das andere Ampullenende wird auf Raumtemperatur gehalten. Oberhalb von 274°C setzt die Sublimation von GeI_4 ein, das sich im kälteren Teil der Ampulle abscheidet. Nach etwa 3 Tagen ist die Reaktion beendet und α-GeTe (Identifizierung mit Röntgenpulvermethoden) bleibt als graues Pulver im unteren Teil der Ampulle zurück. Die **Darstellung von α-TeI** erfolgt durch Kristallzucht nach dem Bridgmanverfahren aus Schmelzen stöchiometrischer Zusammensetzung [19]. Unterkühlung verhindert die Kristallisation von Te. Dadurch wird der Existenzbereich der peritektisch schmelzenden Phase α-TeI (siehe Abb.2.2) erreicht. Wegen der Ostwaldschen Stufenregel kann auf diese Weise auch **ß-TeI** (metastabil) erhalten werden [19]. Beide Verbindungen sind dunkel metallisch glänzend, schichtenspaltbar (α-TeI) bzw. faserig spaltbar (ß-TeI) (Identifizierung mit Röntgenpulvermethoden). Die **Darstellung von δ-TeI_4** erfolgt durch Kristallzucht nach dem Bridgmanverfahren aus einer Schmelze stöchiometrischer Zusammen-

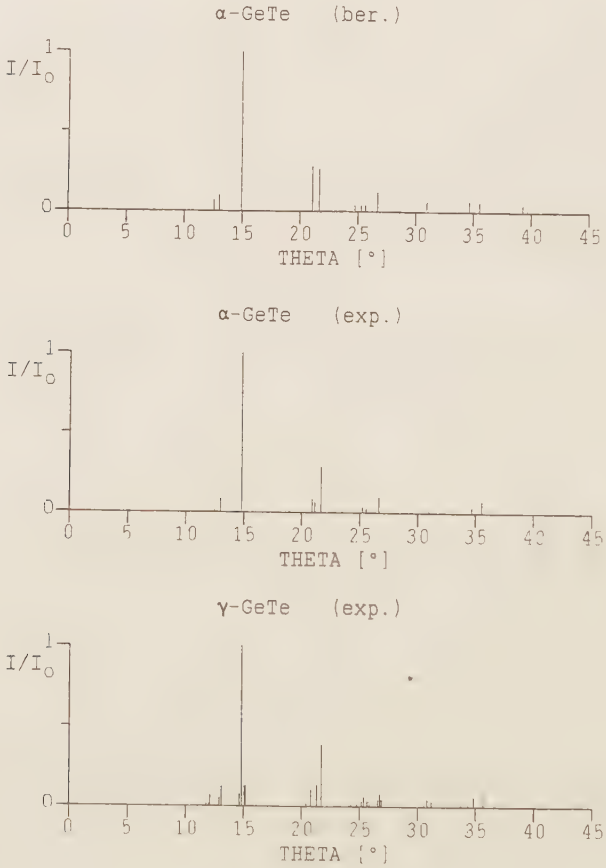
setzung. Der auf diese Weise erhaltene Kristall wird bei 200-250°C ca. 2 Tage angelassen um die Transformation zur thermodynamisch stabilen Modifikation (δ-TeI_4) zu gewährleisten. (Überprüfung mit Röntgenpulvermethoden; weitere Informationen zu TeI_4 siehe Teil I dieser Arbeit)

6.2. Röntgenpulverdiagramme

Die abgebildeten Röntgenpulverdiagramme beziehen sich stets auf $Cu_{K\alpha}$-Strahlung. Zum Röntgenpulverdiagramm von δ-TeI_4 siehe S.23 (Teil I) der vorliegenden Arbeit. Auf die röntgenographische Charakterisierung der Elemente wird an dieser Stelle verzichtet. Das Röntgenpulverdiagramm der ternären Phase $Ge(I_{1-x}Te_x)_2$ wurde aus den Daten aus Tab.5.1 berechnet.



Die Röntgenpulverdiagramme von α- und γ-GeTe werden vergrössert abgebildet, da die „zusätzlichen" Reflexe von sehr geringer Intensität sind. α-GeTe (exp.) bezieht sich auf eine Probe mit 50.6 At.-% Te, γ-GeTe auf eine Probe mit 51.0 At.-% Te.



6.3. Literaturverzeichnis

[1] Pohl,S.
"$Ge_4S_6Br_4$ - das erste Sulfidhalogenid des Germaniums"
Angew. Chem. **88** (1976) 162
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **15** (1976) 162

[2] Pohl,S.,Seyer,U.,Krebs,B.
"Sulfidhalogenide des Germaniums: Darstellung und Strukturen von $Ge_4S_6Br_4$ und $Ge_4S_6I_4$"
Z. Naturforsch. **36b** (1981) 1432

[3] Peters,J.
"Darstellung und Reaktionen von Chalkogenid-Halogeniden der vierten Hauptgruppe sowie von Silberchalkogenid-halogeniden"
Dissertation, Universität Münster (1982)

[4] Peters,J.,Mandt,J.,Meyring,M.,Krebs,B.
"Chalkogenidhalogenide des Siliciums: Kristallstrukturen und chemische Eigenschaften"
Z. Kristallogr. **156** (1981) 90

[5] Paashaus,S.
"Festkörperchemische Untersuchungen am ternären System Ge-Se-I "
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1985

[6] Kirilenko,V.V.,Dembovskii,S.A.
"Glass formation and chemical compounds in AIV-BVI-CVII-systems (AIV:Si,Ge; BVI:S,Se; CVII:Br,I)" (russ.)
Fiz.Khim.Stekla **1(3)** (1975) 225

[7] Dembovskii,S.A.,Kirilenko,V.V.,Buslaev,Yu.A.
"Vitrification in the system Ge-S-I"
Inorg.Mat. **7(2)** (1971) 290

[8] Dembovskii,S.A.,Popova,N.P.
"Vitrification in the Ge-Se-I and Si-Se-I systems"
Inorg. Mat. **6** (1970) 116

[9] Maneglier-Lacordaire,S.,Rivet,J.,Flahaut,J.
"Le système ternaire germanium-soufre-iode, construction du diagramme de phase et étude des verres"
Ann. Chim. (Paris) **10** (1975) 291

[10] Feltz,A.,Buettner,H.J.,Lippmann,F.J.,Maul,W.
"About the vitreous systems GeTeI and GeTeSi and the influence of microphase separation on the semiconductor behaviour of Ge-Se glasses"
J.Non-Cryst.Solids **8** (1972) 64

[11] Feltz,A.,Buettner,H.J
"Über Glasbildung und Eigenschaften von Chalkogenid-systemen; Zur Glasbildung im System Ge-Te-I"
Z.Chem. **12** (1972) 392

[12] Maneglier-Lacordaire,S.,Rivet,J.,Flahaut,J.
"Etude du système germanium-iode"
Ann. Chim. (Paris) **10** (1975) 287

[13] Powell,H.M.,Brewer,F.M.
"The Structure of Germanous Iodide"
J.Chem.Soc. (1938) 197

[14] Novoselova,A.V.,Todriya,M.K.,Odin,I.N.,Popovkin,B.A.
"The system GeS - GeI_2"
Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater. **7** (1971) 1266

[15] Swanson,H.E.,Gilfrich,N.T.,Ugrinic,G.M.
"Standard x-ray diffraction powder patterns"
NBS Circle **5**(539) (1955) 75

[16] Jaeger,F.M.,Terpstra,P.,Westenbrink,H.G.K.
"Crystal structure of germanium tetraiodide"
Pr. Acad. Amsterdam **28** (1925) 747

[17] Meller,F.,Fankuchen,I.
"The Crystal Structure of Tin Tetraiodide"
Acta Cryst. **8** (1955) 343

[18] Nesper,R.,Curda,J.,von Schnering,H.-G.
"$Ge_{4.06}I$, ein unerwartetes Germaniumsubiodid -
ein Tetragermanioiodonium(III)-iodid mit
Clathratstruktur $[Ge_{46-x}I_x]I_8$, x=8/3"
Angew.Chem. **98** (1986) 369
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **25** (1986) 350

[19] Kniep,R.,Rabenau,A.
"Subhalides of Tellurium"
Topics Curr.Chem **111** (1983) 145

[20] Damiens,A.
"Etude du systeme iode-tellure"
Bull. soc. Chim. France **29** (1921) 512

[21] Klemm,W.,Frischmuth,G.
"Das System Germanium-Tellur"
Z.anorg.Ch. **218** (1934) 249

[22] Schubert,K.,Fricke,H.
"Zur Kristallchemie der B-Metalle
II. Diskussion und Untersuchung trigonal verzerrter
NaCl-Strukturen"
Z. Metallkunde **44** (1953) 457

[23] McHugh,J.P.,Tiller,W.A.
"Germanium-tellurium phase diagram in the vicinity
of the compound GeTe"
Trans AIME **218** (1960) 187

[24] Shelimova,L.E.,Abrikosov,N.Kh.,Zhdanova,V.V.
"The system Ge-Te in the region of the GeTe compound"
Zh. Neorgan. Khim. **10** (1965) 1200 (Russ.)

[25] Karbanov,S.G.,Zlomanov,V.P.,Novoselova,A.V.
"Phase diagram of the germanium-tellurium system"
Izv.Akad.Nauk. SSSR, Neorg. Mater. **5** (1969) 1171 (Russ.)

[26] Kunchuliya,E.D.,Bigvava,A.D.,Gabedava,A.A.,
Moiseenko,S.S.,Shvangiradze,R.R.
"Study of germanium-tellurium system alloys in region of the germanium telluride compound GeTe"
Tezisy Dokl. - Vses Konf. Kristallokhim. Intermet. Soedin., 2nd 1974 , 174 (Russ.)

[27] Abrikosov,N.Kh.,Karpinskii,O.G.,Shelimova,L.E.,
Korzhuev,M.A.
"Physicochemical study of germanium telluride in the phase transition region."
Izv.Akad.Nauk.SSSR, Neorg. Mater. **13** (1977) 2160 (Russ.)

[28] Novoselova,A.V.,Zlomanov,V.P.,Karbanov,S.G.,
Matveyev,O.G.,Gas'kov,A.M.
"Physicochemical study of the germanium, tin, lead chalkogenides"
Progr. Solid State Chem. **7** (1972) 85

[29] Legendre,B.,Souleau,C.
"Contribution à l'étude du diagramme d'équilibre des phases du système germanium-tellure autour de $GeTe_{1\pm x}$"
C.R.Hebd.Seances Acad.Sci, Ser.C **284**(7) (1977) 315

[30] Goldak,J.,Barrett,C.S.,Innes,D.,Youdelis,W.
"Structure of Alpha GeTe"
J.Chem.Phys. **44** (1966) 3323

[31] Chattopadhyay,T.,Boucherle,J.X.,von Schnering,H.G.
"Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe"
Z. Kristallogr. **174** (1986) 31

[32] Korzhuev,M.A.,Petrov,L.A.,Teplov,O.A.,Demenskii,G.K.
"Melting and crystallisation of germanium-telluride ($Ge_{1-x}Te_x$) " (Russ.)
Izv.Akad.Nauk SSSR, Metally **1** (1983) 36

[33] Shimada,M.,Dachille,F.
"Crystallisation of Amorphous GeTe under Pressure"
Inorg.Chem. **15** (1976) 1729

[34] Chiragov,M.I.,Talybov,A.G.
"Electron-diffraction study of the superstructural sublimed Ge_2Te_3 layers"
Kristallografiya **10** (1965) 409 (Russ.)

[35] Sobolev,V.V.,Sirbu,N.N.,Popov,Ju.V.
in "Chemical Bond in Semiconductors and Thermodynamics"
Izd.Nauka, and Technika, Minsk, (1966); p.229 (Russ.)

[36] Moore,A.G.,Maghrabi,C.,Parker,J.M.
"A new compound in the germanium-tellurium system"
J.Mater.Sci. **13** (1978) 1127

[37] Asokan,S.,Parthasarathy,G.,Gopal,E.S.R.
"Evidence for a new metastable crystalline compound in Ge-Te sytem"
Mat.Res.Bull **21** (1986) 217

[38] Vogel,R.
"Die Heterogenen Gleichgewichte", 2.Aufl.
Leipzig: Geest u. Portig, 1959

[39] Katryniok,D.
"Phasenbeziehungen und Reaktionen im Dreistoffsystem Zinn-Tellur-Iod sowie zur Kenntnis der Phase $H_2TeI_6 \cdot 8H_2O$"
Dissertation, Universität Düsseldorf 1978

[40] Korte,L.
"Beiträge zur Festkörper- und Strukturchemie von Schwefel- und Selenhalogeniden"
Dissertation, Universität Düsseldorf 1983

[41] Viaene,W.,Moh,G.H.
"Das binäre System Germanium-Schwefel und p-T-Relationen im Druckbereich bis 5 kb"
N.Jb.Miner.Abh. **119** (1973) 113

[42] Ipser,H.,Gambino,M.,Schuster,W.
"The Germanium-Selenium Phase Diagram"
Monatsh.Chem. **113** (1982) 389

[43] Bissert,G.,Hesse,K.F.
"Verfeinerung der Struktur von Germanium(II)-sulfid GeS"
Acta Cryst. **B34** (1978) 1322

[44] Wiedemeier,H.,von Schnering,H.G.
"Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe"
Z.Kristallogr. **148** (1978) 295

[45] Wiedemeier,H.,Siemers,P.
"The Thermal Expansion and High Temperatur Transformation of GeSe"
Z.Anorg.Allg.Chem. **411** (1975) 90

[46] Dittmar,G.,Schäfer,H.
"Die Kristallstruktur von H.T.-GeS_2"
Acta Cryst. **B31** (1975) 2060

[47] Dittmar,G.,Schäfer,H.
"Die Kristallstruktur von L.T.-GeS_2"
Acta Cryst. **B32** (1976) 1188

[48] Dittmar,G.,Schäfer,H.
"Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid"
Acta Cryst. **B32** (1976) 2726

[49] Godlewski,E.,Laruelle,P.
"Relations structurales entre $GeSe_2$ et GeS_2-H.T."
J.Appl.Cryst. **10** (1977) 202

[50] Wyckhoff,R.W.G.
Crystal Structures, Second Edition, Vol.1
New York: John Wiley & Sons, Inc.,(1963)

[51] Kniep,R.,Schaefer,A.
"Differentialthermoanalyse- ein selbst zu bauendes Meßsystem als Zugang zur Festkörperchemie."
Chem.Exp.Didakt. **1** (1975) 153

[52] Simon,A.
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen in festem Bromwasserstoff"
J.Appl.Cryst. **4** (1971) 138

LEBENSLAUF

Name:	Heinz Jürgen Beister
Geburtsdatum:	27. März 1952
Geburtsort:	Düsseldorf
Eltern:	Heinrich Beister und Ehefrau Elsa Beister, geb. Beer
Familienstand:	Seit 1978 verheiratet mit Elke Beister, geb. Dehnerdt ; 2 Kinder (Jürgen und Michael Beister)
Schulbesuch:	1959/63 Grundschule in Düsseldorf 1963/68 Realschule in Düsseldorf
Beruf:	1968/71 Chemielaborant
Weiterbildung:	1972/74 2.Bildungsweg,W.H.Riehl-Kolleg in Düsseldorf ; Abitur 1974
Studium:	1974/82 Universität Düsseldorf Physik, Chemie, Erziehungswissenschaft 1. Staatsexamen 1982 (Lehramt für die Sekundarstufe II) Seit 1982 wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Universität Düsseldorf.

Wissenschaftliche Tätigkeiten:

Kristallzucht und Untersuchung der optischen Eigenschaften von Gallium- und Indiumchalkogenidhalogeniden.
Anfertigung der vorliegenden Dissertation.

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. R. Kniep gilt mein ganz besonderer Dank für die großzügige wissenschaftliche und persönliche Förderung und die Anregung und Ermutigung zu dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. D. Mootz danke ich für den Vertrag als wissenschaftlicher Angestellter und für die Möglichkeit, die Einrichtungen des Instituts für diese Dissertation benutzen zu können.

Herrn A. Schaefer danke ich für seine Unterstützung bei der Hydrothermalsynthese, der Elektronenmikroskopie, bei analytischen Fragestellungen und bei der Entwicklung des Mikroheiztisches.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau und den Kindern, die mich durch schwierige Phasen des Studiums und dieser Dissertation getragen haben. Auch meinen Eltern sei für ihre Unterstützung gedankt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Offsetdruckerei Mauerstr. 110
H. Atrops + P. Höhne
5100 Aachen · Tel. 0241/49046